



Universidad
Carlos III de Madrid
www.uc3m.es

TESIS DOCTORAL

Desarrollo de Nuevos Aceros Ferríticos ODS para Aplicaciones Nucleares

Autor:

Nerea García Rodríguez

Directores:

Dra. Mónica Campos Gómez

Dr. José Manuel Torralba Castelló

**DEPARTAMENTO DE CIENCIA E INGENIERIA DE MATERIALES E
INGENIERÍA QUÍMICA**

Leganés, Octubre 2014

TESIS DOCTORAL

***Desarrollo de Nuevos Aceros Ferríticos ODS para
Aplicaciones Nucleares***

Autor: Nerea García Rodríguez

**Directores: Mónica Campos Gómez
José Manuel Torralba Castelló**

Firma del Tribunal Calificador:

Firma

Presidente: Dra. Elena Gordo Odériz
Univ. Carlos III de Madrid, España

Vocal: Dr. Sergio Lozano-Pérez
Univ. Oxford, UK

Secretario: Dra. Marta Serrano García
CIEMAT, España

Calificación:

Leganés, 1 de Octubre de 2014

Esta Tesis Doctoral ha sido realizada en la Universidad Carlos III de Madrid y financiada por el proyecto ENE2009-13766-C04-03 “Desarrollo de aleaciones Fe-Cr aleadas mecánicamente con óxido de itrio para su aplicación en la ventana de reactores subcríticos guiados por acelerador (ADS)” a través de una Beca FPI-2010 (BES-2010-034704) del Ministerio de Economía y Competitividad.

Este proyecto, se integra dentro de un proyecto más general en el que participan además de la Universidad Carlos III otras tres instituciones: CENIM, CIEMAT y CEIT.

Gracias a las estancias en centro de investigación de excelencia y reconocido prestigio internacional, IFAM Fraunhofer Institute for Manufacturing Technology and Advanced Materials de Dresden (Alemania) y el Centre des Matériaux de École des Mines de Paris, ParisTech (Francia) ha sido posible acceder a medios y recursos de investigación que han facilitado un trabajo más completo y amplio.

Esta memoria de tesis cumple los requisitos necesarios para obtener la Mención Internacional en el Título de Doctor que se describen en la normativa de enseñanzas universitarias de doctorado de la Universidad Carlos III de Madrid y que han sido establecidos en el artículo 15 del Real Decreto 99/2011 que establece la Ordenación de las Enseñanzas Universitarias Oficiales (B.O.E nº 35 del 28 de Enero de 2011, Págs. 13909-13926. Dicha Memoria de tesis ha sido informada por dos doctores que pertenecen a instituciones de educación superior de Estados miembros de la Unión Europea distintos de España:

Dr. José Antonio Sicre Artalejo
Magnesita Refractories GmbH
Alemania

Dra. Patricia Romano Triguero
TATA Steel
Países Bajos

A David

A Martín

Agradecimientos

Esta Tesis doctoral es el resultado de cuatro años de trabajo que quizás han sido para mí los más felices de mi vida, tanto personal como profesionalmente. Parte de esta felicidad se la debo a mis directores de tesis, Mónica y José Manuel. Gracias a ellos he aprendido a superarme y a valorarme un poquito más. Ha sido un placer trabajar a vuestro lado. Mónica, gracias por elegirme para realizar este proyecto, no solo has sido una buena directora de tesis, que me ha enseñado a pensar y a analizar las cosas si no también una persona que siempre ha tenido su puerta abierta para poder hablar de cualquier problema. Muchas gracias por tu paciencia, sobre todo en la última etapa de la tesis en la que mi mente estaba dividida en dos. Muchas gracias por apoyarme en todo. José Manuel que sería de mí si no me hubieras avisado de las becas FPI... Gracias por acordarte de mí en esos momentos, gracias por animarme a realizar la tesis doctoral y gracias por estar siempre disponible para todo. No puede haber un jefe mejor que tú.

Tengo que agradecer a Toñi la amistad que me ha dado durante todos estos años, la cual ya empezó cuando realizamos juntas el proyecto fin de máster. Has sido un gran apoyo y una gran amiga siempre, y espero que lo sigas siendo durante mucho tiempo más.

Gracias a todas las jefas del GTP, de todas he aprendido algo a lo largo de todos estos años. El apoyo que recibimos de vuestra parte es siempre increíble. A mis compañeros de batalla (los que ya no están, los que siguen y los que acaban de empezar) les quiero agradecer todas las veces que hemos salido, que nos hemos reído con nuestras bromas... Creo que formamos un grupo de "becarios" y de personas muy bueno. A Luz y Pepe por enseñarme los secretos de la molienda cuando empecé, gracias por vuestra paciencia. A Raquel de Oro, porque su apellido hace honor a como es, y aunque no hemos coincidido mucho hay veces que una sola conversación es suficiente.

María, que hubiera hecho sin ti los primeros días de empezar? Tú lo sabes todo!!. Eres muy grande... Raquel, gracias por pensar siempre en todo, eres genial. Paula, siempre me he sentido un poquito identificada contigo, quizás porque no somos ingenieras o no lo sé, pero has sido para mí un ejemplo en muchas cosas, gracias por ser así. Rober, mi hermano, un solo gesto es suficiente para empezar una broma! No me lo paso contigo como con nadie! No cambies nunca.

A mis chicas, Elena y Carol, que hubiera hecho yo sin vosotras en mis estancias? Esas sesiones de Skype con Elena y los e-mails de los cotilleos del zulo con Carol... Sabéis que para mí París no es nada sin vosotras y Berlín tampoco. Y espero que Londres sea lo mejor.... Cuantas cosas nos quedan por hacer! Gracias por escucharme, por aguantarme y por aceptarme tal y como soy. Estos años no habrían sido tan felices sin vosotras. Os quiero... Rocío, eres estupenda y aunque no hayamos pasado tanto tiempo juntas mientras hemos hecho las tesis, partir de ahora eso cambiará en UK.

Tengo que dar las gracias a todo el Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales, a todos los compañeros de los otros grupos, en especial a los de polímeros, con los que siempre me he echado unas risas (Amaia a veces eres muy “chunga” pero tienes un corazón enorme). A los técnicos por ayudarme siempre que los he necesitado.

Parte del trabajo de investigación realizado en esta tesis no podría haber salido adelante sin la colaboración con otros centros. Quiero agradecer al Instituto IMDEA de Materiales el que haya puesto a mi disposición muchos de los equipos que he necesitado. A Juan Carlos Rubalcaba por su ayuda y paciencia en los ensayos de tracción in situ. Gracias a la colaboración con Marta Serrano y el CIEMAT hemos podido realizar ensayos que nos han servido para caracterizar mejor nuestro material, y dar a este trabajo un valor añadido.

Tengo que agradecer enormemente a los centros de investigación extranjeros que me han acogido durante mis estancias. Al Profesor Bernd Kieback, al Dr. Thomas Thomas Weißgärber y al Dr. Burghardt Klöden del Fraunhofer *Institute for Manufacturing Technology and Advanced Materials IFAM* de Dresden, Alemania. Y al Profesor Yves Bienvenu y Marie-Hélène Berger, junto a toda la gente (Fabrice, Gerard...) del *Centre des Matériaux Pierre-Marie Fournet* que pertenece a la *École Nationale Supérieure des Mines de Paris, ParisTech*. A Maya, que hubiese sido de nosotras en Evry si no nos hubiésemos conocido...

A mis padres y a mi hermana les tengo que agradecer todos los viajes que han hecho para ir a visitarme en todas mis estancias, aunque una fuera repetida. Esperaba con muchas ganas que llegara octubre para estar todos juntos!! Les tengo que agradecer además toda la paciencia que han tenido conmigo y el apoyo recibido durante mi vida académica, que parecía que no iba a terminar nunca eh? Espero que estéis orgullosos de mí. Y les voy a seguir teniendo que agradecer todas las visitas que me van a tener que hacer en Londres, aunque sé que irán a visitar a otra personita más que a mí!

Por último, pero lo más importante para mí, es darle las gracias por TODO a David. Sabes que sin ti nunca podría haber hecho esto, ni mil cosas más... El apoyo, el sacrificio, la paciencia, el cariño y el amor que me has dado durante todos estos años juntos se ve reflejado en esta Tesis y en toda mi persona. Juntos hemos podido hacer esto y vamos a poder hacer todo lo que nos propongamos. Es un año de muchos cambios pero todos son buenos si estas junto a mí y a partir de ahora, también junto a Martín.

Solo puedo decir una cosa más... Lo he conseguido.

Índice de contenidos

RESUMEN Y ABSTRACT	1
---------------------------	----------

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES	5
--	----------

1.1 SITUACION ACTUAL DE LOS MATERIALES EN LA ENERGIA NUCLEAR DE FISION	7
1.1.1 Efecto de la irradiación neutrónica en metales para reactores nucleares	10
1.2 ACEROS FERRITICOS ENDURECIDOS POR DISPERSION DE OXIDOS	15
1.2.1 Diseño de la aleación	16
1.2.2 Efectos de la dispersión de óxidos	21
1.2.3 Otros mecanismos de endurecimiento	23
1.3 MOLIENDA DE ALTA ENERGIA PARA LA OBTENCION DE ALEACIONES ODS	23
1.3.1 Formación de la nanoestructura	26
1.4 METODOS DE CONSOLIDACION EN ACEROS ODS	31
1.4.1 Control de los procesos difusivos	31
1.4.2 Consolidación por SPS	33
BIBLIOGRAFIA	36

CAPÍTULO 2: MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS	41
---	-----------

2.1 MOTIVACIÓN	43
2.2 OBJETIVOS	46
BIBLIOGRAFÍA	48

CAPÍTULO 3: MATERIALES Y MÉTODOS	49
---	-----------

3.1 ESQUEMA GENERAL DEL PROCESO EXPERIMENTAL	51
3.2 MATERIALES	52
3.3 PROCESADO DE LOS POLVOS DE PARTIDA	53
3.3.1 Parámetros de molienda de alta energía	53
3.3.2 Evolución de los polvos durante la molienda	56
3.3.3 Desarrollo de las aleaciones propuestas: parámetros de procesado	59
3.3.4 Caracterización de los polvos optimizados procesados por molienda de alta energía	61
3.4 OBTENCIÓN DE LOS MATERIALES CONSOLIDADOS	62
3.5 CARACTERIZACION DE LOS MATERIALES CONSOLIDADOS	65
3.5.1 Densidad	65
3.5.2 Caracterización microestructural	66
3.5.2 Propiedades mecánicas	70
BIBLIOGRAFIA	75

CAPÍTULO 4: OPTIMIZACIÓN Y DESARROLLO DE ACEROS ODS	77
4.1 VALIDACION DE LA MOLIENDA DE ALTA ENERGIA PARA EL SISTEMA	79
4.1.1 Control del contenido en elementos intersticiales durante la molienda	79
4.1.2 Morfología y tamaño de partícula durante la molienda	80
4.1.3 Evolución de los parámetros cristalográficos durante la molienda	84
4.2 OBTENCION DE LAS ALEACIONES ODS EN POLVO A GRAN ESCALA	88
4.2.1 Morfología y tamaño de partícula de los polvos obtenidos mediante molino de atricción	89
4.2.2 Contenido en elementos intersticiales de los polvos obtenidos mediante molino de atricción	92
4.2.3 Parámetros cristalográficos y diagramas de difracción de rayos X para los polvos obtenidos mediante molino de atricción	93
4.2.4 Caracterización por TEM de los polvos procesados	96
BIBLIOGRAFÍA	97
 CAPÍTULO 5: CARACTERÍSTICAS MICROESTRUCTURALES DE LOS ACEROS FERRÍTICOS ODS	 99
5.1 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y ESTRUCTURAL DE LOS ACEROS CONSOLIDADOS	101
5.1.1 Caracterización química y estructural de los aceros ferríticos ODS consolidados por SPS	101
5.1.2 Caracterización química y estructural de los aceros ferríticos ODS consolidados por HIP	103
5.2 ESTUDIO DE LA MICRO Y NANOESTRUCTURA DE LOS MATERIALES CONSOLIDADOS	105
5.2.1 Aspectos microestructurales	105
5.2.2 Análisis de los precipitados mediante difracción de rayos X y TEM	116
BIBLIOGRAFÍA	127
 CAPÍTULO 6: PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS ACEROS FERRÍTICOS ODS CONSOLIDADOS	 129
6.1 EVALUACIÓN DEL ENDURECIMIENTO POR DISPERSIÓN DE ÓXIDOS	131
6.2 COMPORTAMIENTO A TRACCIÓN	134
6.3 EVALUACIÓN DE LA DEFORMACIÓN PLÁSTICA: ENSAYOS DE <i>SMALL PUNCH</i>	139
6.3.1 Efectos del procesado	139
6.3.2 Efecto de la temperatura	141
BIBLIOGRAFÍA	144
 CAPÍTULO 7: CONCLUSIONES	 145
7.1 CONCLUSIONES	147
7.2 CONCLUSIONS	149
 CAPÍTULO 8: LÍNEAS FUTURAS	 151
 ANEXO: PUBLICACIONES	 155

RESUMEN

El daño por irradiación que experimentan los metales utilizados en aplicaciones nucleares se traduce en modificaciones microestructurales que implican cambios drásticos en sus propiedades fruto de las colisiones entre partículas. La fragilización, el hinchamiento y la activación radioactiva son las consecuencias principales del bombardeo de neutrones.

Los neutrones y los núcleos de los átomos de la red interaccionan provocando desde desplazamientos de los átomos de su posición de equilibrio, a defectos, creación de huecos, incluso redistribución de elementos de aleación ó hasta la fragilización por He/H. Las colisiones pueden dar lugar a productos de transmutación y a la aparición de estos elementos en la estructura. Estos fenómenos conducirán además al hinchamiento del metal. Todo esto además tiene asociado un aumento en la temperatura de transformación dúctil-frágil que condicionará el comportamiento del material a temperaturas superiores a la ambiente.

Los aceros ferríticos ODS son unos extraordinarios candidatos para ser utilizados en algunos diseños de reactores nucleares Gen-IV y reactores suscriticos ADS debido a las buenas propiedades mecánicas que exhiben a altas temperaturas y bajo irradiación.

Al tratarse de aceros ferríticos, estos materiales tienen una alta resistencia al hinchamiento debido a que su estructura cristalina BCC, lo que les hace equiparable en este sentido a los aceros ferríticos-martensíticos. La dispersión de nano óxidos les confiera una mejor resistencia a fluencia a altas temperaturas y una buena resistencia a la irradiación y a la fragilización. Además, ajustando su concentración de Cr se puede también mejorar las propiedades frente a la corrosión, ya que suelen estar expuestos en ambientes muy agresivos a altas temperaturas.

Aun así, para asegurar que los aceros ferríticos ODS llegan a alcanzar las propiedades mecánicas necesarias para su uso en aplicaciones nucleares hay que asegurar una matriz ferrítica de tamaño nanométrico o ultrafino en la que se haya favorecido una elevada densidad de nano-precipitados.

En este trabajo se propone el desarrollo de aceros ferríticos ODS añadiendo elementos de aleación que, junto con las técnicas de procesamiento empleadas, proporcionen la microestructura más adecuada para que estos aceros tengan las propiedades mecánicas apropiadas para ser utilizados en aplicaciones nucleares.

La introducción de Y_2O_3 , Ti y Al junto con la utilización de la molienda de alta energía como técnica de aleación, permite la formación de nano-óxidos que van a limitar el movimiento de las dislocaciones endureciendo así el material. Además, la molienda de alta energía debidamente optimizada produce la formación de polvos nanoestructurados.

Cada uno de los elementos elegidos en el diseño de la aleación, tiene un rol determinado. La cantidad de Cr y W que tienen estos aceros además de estabilizar la fase α , produce endurecimiento por solución sólida y consigue un aumento en la resistencia a la oxidación. Además el uso de W en materiales para aplicaciones nucleares reduce la activación por irradiación y la fragilización por He. El Al además de poder formar nano-óxidos, tiene la posibilidad de formar una capa de Al_2O_3 en la superficie mejorando también la resistencia a la oxidación. Finalmente la adición de Ti puede formar también nano-óxidos complejos Ti-Y más beneficiosos que la propia itria desde el punto de vista de la reducción del parámetro de red y del efecto de la energía superficial en la partícula precipitada.

El uso de técnicas de consolidación novedosas como el SPS (*Spark Plasma Sintering*) permiten obtener materiales densos además de mantener la nanoestructura producida durante la molienda de alta energía, debido a que utiliza tiempos de sinterización extraordinariamente cortos, limitando mucho los procesos difusivos. Para comparar, se ha realizado también la consolidación por HIP (*Hot Isostatic Pressing*) que es un método más convencional para consolidar aceros ODS. Permite también la producción de materiales densos aunque promueven más los procesos difusivos por la aplicación de presión y temperatura simultáneamente y durante un mayor tiempo.

A través de técnicas de caracterización microestructural y la evaluación de las propiedades mecánicas, se ha podido comprobar que se ha producido una dispersión de nano-óxidos en todas las muestras consolidadas, que junto con otros mecanismos, han conseguido endurecer el acero ferrítico del que se partía inicialmente.

Esta tesis doctoral abarca todo el proceso de diseño de un nuevo material, desde la elección de los elementos de aleación y fabricación del polvo mediante aleación mecánica hasta la sinterización de los mismos para evaluar y validar posteriormente los materiales sinterizados.

ABSTRACT

Radiation damage experiencing by the metals used in nuclear applications implies microstructural modifications involving drastic changes in properties result from collisions between particles. Embrittlement, swelling and radioactive activation are the main consequences of neutron bombardment.

The neutrons and the lattice nuclei atoms interact resulting from displacements of the atoms of its equilibrium position, to defects, hollows creating even redistribution of alloying elements or even, embrittlement by He/ H. Collisions may involve in products of transmutation, and the appearance of these elements in the structure. These phenomena also lead to swelling of the metal. All this also has an associated increase in ductile-brittle transformation temperature that it will condition the behavior of the material at temperatures above ambient.

Ferritic steels ODS are extraordinary candidates for use in some Gen-IV subcritical nuclear reactor designs and ADS reactors because of these steels exhibiting good mechanical properties at high temperatures and under irradiation.

Being ferritic steels, these materials have a high resistance to swelling because BCC crystal structure, which makes them comparable in this respect to ferritic-martensitic steels. The nano oxides dispersion conferring improved resistance to creep at high temperatures and good resistance to radiation and embrittlement. In addition, by adjusting the concentration of Cr can also improve the corrosion properties, as they are often exposed to aggressive environments at high temperatures.

Nevertheless, to ensure that ferritic ODS reaching the necessary mechanical properties for use in nuclear applications must ensure a ferritic matrix nanometer or ultrafine size which has been favored by high-density nano-precipitates.

In this work, the development of ferritic ODS is proposed adding alloying elements, together with the processing techniques employed to provide for these steels the most suitable microstructure and mechanical properties for use in nuclear applications.

Ti, Al and Y_2O_3 introducing with the use of high energy milling as alloying technique allows the formation of nano-oxides that will limit the movement of dislocations and hardening the material. Furthermore, the high energy grinding produces, properly optimized, the formation of nanostructured powders.

Each of the elements selected in the design of the alloy has a certain role. The amount of Cr steels that these steels have besides stabilizing the α phase, produces solid solution hardening getting an increased resistance to oxidation. The W also acts as alfégeno element also forming solid solution. Furthermore the use of W in materials for nuclear applications reduces the activation by irradiation embrittlement. Al has the possibility of forming a layer of Al_2O_3 on the surface also improving oxidation resistance, in addition to produces nano-oxide. Finally, the addition of Ti can also form Ti-Y complex nano-oxide more beneficial than yttria itself from the viewpoint of reducing the lattice constant and the effect of the surface energy in the precipitated particles.

Using novel techniques consolidation as the SPS (Spark Plasma Sintering) allow dense materials while maintaining the nanostructure produced during high energy milling, because it uses extremely short sintering times, thus greatly limiting diffusive processes. For comparison, it has also made the consolidation by HIP (Hot Isostatic Pressing) is a conventional method to consolidate ODS steels. Also enables the production of dense material even further diffusive processes promoted by the application of pressure and temperature simultaneously for a longer time.

Through microstructural characterization techniques and evaluation of mechanical properties, it has been found that there has been a dispersion of nano-oxides in all ferritic consolidated samples, along with other mechanisms, have achieved harden steel which initially started.

This dissertation is the entire process of designing a new material, from the choice of the alloying elements and fabrication by mechanical alloying powder to sinter the same to evaluate and subsequently validate the sintered materials.

1

INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES

1.1 SITUACIÓN ACTUAL DE LOS MATERIALES EN LA ENERGÍA NUCLEAR DE FISIÓN...	7
1.1.1 Efecto de la irradiación neutrónica en metales para reactores nucleares.....	10
1.2 ACEROS FERRÍTICOS ENDURECIDOS POR DISPERSIÓN DE ÓXIDOS.....	15
1.2.1 Diseño de la aleación	16
1.2.2 Efectos de la dispersión de óxidos.....	21
1.2.3 Otros mecanismos de endurecimiento	23
1.3 MOLIENDA DE ALTA ENERGÍA PARA LA OBTENCIÓN DE ALEACIONES ODS	23
1.3.1 Formación de la nanoestructura	26
1.3 MÉTODOS DE CONSOLIDACIÓN EN ACEROS ODS	31
1.3.1 Control de los procesos difusivos	31
1.3.2 Consolidación por SPS.....	33
BIBLIOGRAFÍA	36

1.1 SITUACIÓN ACTUAL DE LOS MATERIALES EN LA ENERGÍA NUCLEAR DE FISIÓN

Los aceros ferríticos endurecidos por dispersión de óxidos o aceros ferríticos ODS contienen precipitados de óxidos de escala nanométrica dispersados en la matriz ferrítica. Esta característica hace que estos aceros tengan una buena combinación de propiedades a alta temperatura, además de poseer una excelente resistencia al hinchamiento y a la fragilización que produce la introducción de He en la matriz. Es por esto, que los aceros ODS tienen un gran potencial para ser utilizados como materiales para reactores nucleares.

Desde finales de los años 40 el diseño de los reactores nucleares ha ido evolucionando (Figura 1.1) para adaptarse a las nuevas necesidades. En la actualidad se pueden encontrar todavía en uso diferentes diseños de reactores nucleares catalogados como “generaciones”, a excepción de la denominada Generación-I (Gen-I) que surgió en los años 50 como un prototipo de reactor nuclear y cuya última planta se cerró en 2010 en Gales. Sin embargo, la Gen-II con un diseño más económico y fiable, sigue estando presente en la mayoría de plantas nucleares comerciales aunque fue implantada en los años 60 con un tiempo de vida estimada de 40 años. Los reactores Gen-III introducen mejoras en ciertas áreas con respecto a los reactores Gen-II, las cuáles hacen que su vida en servicio supere los 60 años, estando en servicio actualmente en cuatro plantas nucleares. Finalmente, los reactores Gen-III+ están ya en estado avanzado de comercialización con las consiguientes mejoras con respecto a sus predecesores en concepto, sobre todo, de seguridad [1].

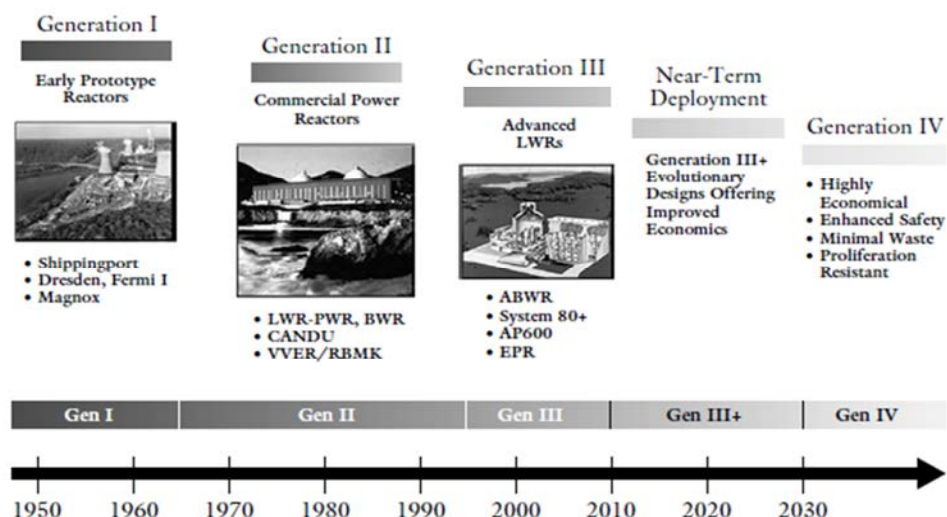


Figura 1.1: Evolución de los reactores nucleares según generación [1].

Pero en el año 2000 se crea el Proyecto GIF (*Generation-IV International Forum*) con el objetivo de fomentar la investigación y el desarrollo necesarios para apoyar

el avance de una nueva generación de sistemas de energía nuclear. El objetivo de estos nuevos diseños de reactores es introducir mejoras que los hagan más rentables, con mayor seguridad nuclear, sostenibilidad, y resistentes a la proliferación*. Para poder cumplir estos objetivos el proyecto GIF seleccionó seis diseños para volcar en ellos los esfuerzos de investigación y desarrollo. Los reactores seleccionados, conocidos desde entonces como Reactores Nucleares de IV Generación, son: **GFR**- *Gas-cooled Fast Reactor* (reactor rápido refrigerado por helio), **LFR**- *Lead-cooled Fast Reactor* (reactor rápido refrigerado por plomo líquido), **MSR**- *Molten Salt Reactor* (reactor de sal fundida), **SCRW**- *Super-Critical Water-cooled Reactor* (reactor refrigerado por agua supercrítica), **SFR**- *Sodium-cooled Fast Reactor* (reactor rápido refrigerado por sodio líquido) y **VHTR**-*Very High Temperature* (reactor térmico refrigerado por helio a muy alta temperatura) [2].

Algunos de estos diseños (GFR, LFR, SFR), además, pueden contribuir a la reducción de residuos actínidos. Estos residuos son los resultantes de la activación del uranio (Pu, Np, Am, Cm y otros actínidos transuránicos) y constituyen el grupo de residuos con mayor dificultad de gestión ya que son altamente radiactivos y se mantienen activos durante períodos de tiempo muy largos. El problema es que la implementación de estos diseños se puede retrasar durante años (Figura 1.2) lo que hace imprescindibles el uso de otros sistemas desarrollados anteriormente para el tratamiento o la transmutación de estos residuos [3].

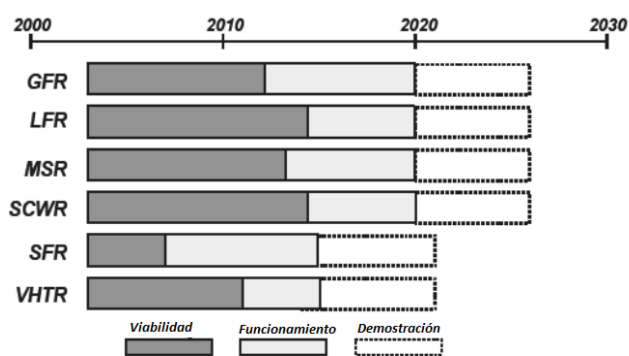


Figura 1.2: Cronograma de implementación de cada proyecto del Gen-IV [4].

El uso de los sistemas nucleares subcríticos asistidos por acelerador, llamados ADS por el acrónimo del inglés *Accelerator Driven System*, es la solución para el retraso en la introducción de los reactores rápidos [3, 5]. La subcriticidad de los sistemas ADS, es decir, la falta de necesidad de mantener una reacción en

cadena, les otorga mayor flexibilidad para la eliminación de actínidos que la que tienen los reactores críticos, lo que hace que estos sistemas sean más seguros.

Pero las nuevas especificaciones que requieren todos los sistemas nucleares a implementar del Gen-IV y de los reactores ADS, necesitan además una selección exhaustiva de los materiales estructurales adecuados. En principio cada, parte del

* Se necesitan buscar combustibles nucleares que no transmuten isótopos susceptibles de ser utilizados como armas nucleares.

sistema nuclear requiere una especificación diferente, pero todos tienen en común las siguientes propiedades en servicio [6-8]:

- Excelente **estabilidad dimensional bajo irradiación** (fluencia e hinchamiento).
- Favorables **propiedades mecánicas** como la resistencia a tracción, ductilidad, resistencia a fluencia y tenacidad a fractura, entre otras.
- Aceptable **resistencia a los daños por irradiación** como endurecimiento y fragilización por He, bajo dosis de neutrones del orden de 10-150 *dpa* (*displacement per atom* o desplazamiento por átomo).
- Alto grado de **compatibilidad química** entre los materiales estructurales y el refrigerante y el combustible.
- Una **activación reducida**, para que después de su uso en servicio tengan períodos de desactivación radiactiva relativamente cortos.

La Tabla 1.1 reúne los materiales considerados para que cumplan estas necesidades en los sistemas del Gen-IV pensados para la transmutación de residuos actínidos y los reactores ADS.

Tabla 1.1: Condiciones de operación y materiales previstos para los sistemas de transmutación Gen-IV y ADS. Se incluye también el reactor SCWR. Traducida de [9].

	SFR	GFR	LFR/ADS	SCRW
Refrigerante	Na	He	Pb, Pb-Bi eutéctico.	Agua supercrítica.
T (°C) del núcleo	390-200	600-1200	350-480	350-620
Dosis	Revestimiento 200 dpa.	60/90 dpa	Revestimiento ≈ 100 dpa; ADS/blanco ≈ 100 dpa.	Revestimiento > 10dpa.
Materiales del núcleo	Cubierta Aceros F-M. Revestimiento de aceros austeníticos o aceros ODS.	Combustible y estructuras del núcleo de SiCf-SiC, ODS.	Blanco, ventana y revestimiento de aceros F-M y ODS.	Revestimiento y estructuras del núcleo. Aleaciones de Ni, aceros FM, austeníticos y ODS.
Sistema primario	F-M o austeníticos.	IHX o turbinas de aleaciones de Ni.	F-M o austeníticos.	Aceros austeníticos.

Como los programas para el desarrollo de sistemas nucleares son lentos y costosos, un entendimiento básico de los mecanismos que controlan el rendimiento de los materiales permitirá una optimización de los ensayos realizados. Esto tiene, además, un alto interés en la búsqueda de condiciones en servicio comunes para los diferentes sistemas. Esto ocurre, por ejemplo, con los materiales investigados en los programas de los reactores ADS, lo cuáles tienen un alto beneficio para los reactores rápidos LFR, ya que ambos sistemas utilizan Pb o Pb-Bi eutéctico como refrigerante [8].

1.1.1 Efecto de la irradiación neutrónica en metales para reactores nucleares

Entre las exigencias más importantes que deben tener, en general, los materiales que se utilizan para aplicaciones en energía nuclear, está la resistencia al daño por irradiación. En la actualidad, son los metales (en especial los aceros) los materiales estructurales más empleados en las instalaciones nucleares, por lo que son los que van a estar sometidos a una mayor dosis de irradiación.

En un reactor de fusión nuclear, la energía liberada es el resultado de la unión un núcleo de deuterio (con un neutrón y un protón) con un núcleo de tritio (de dos neutrones y un protón) liberándose un neutrón con una energía característica de 14,1 MeV. En los reactores de fisión se libera una energía de 200 MeV, además de tres neutrones, dos fragmentos núcleos más ligeros que el uranio-235 de partida (llamados fragmentos de fisión) y rayos gamma [10]. La Figura 1.3 muestra los esquemas de las reacciones que se producen en cada tipo de reactor.

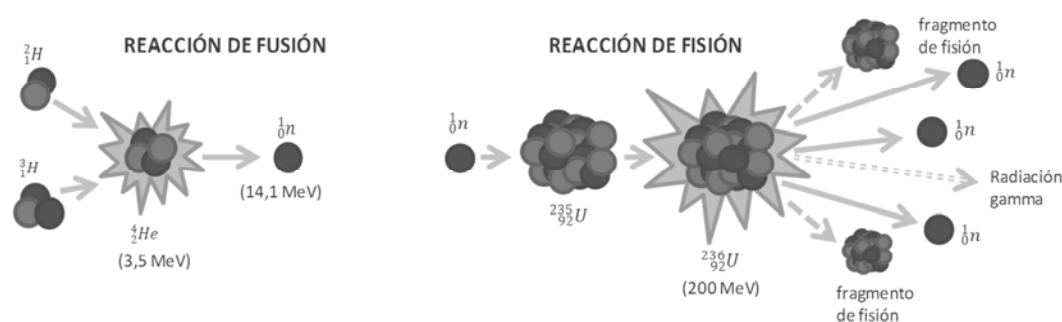


Figura 1.3: Esquemas de las reacciones de fusión y fisión que se producen en los distintos tipos de reactores nucleares.

Independientemente de la reacción que se produzca, los neutrones liberados son absorbidos por los metales estructurales produciendo **daño por irradiación**. El choque de los neutrones con el metal, inicia un desplazamiento en cascada de los átomos, produciendo además transmutaciones en el material irradiado. Esto indica que los metales que sufren daño por irradiación, pueden llegar a ser radiactivos [11]. El daño por irradiación va a afectar a la microestructura y a las propiedades mecánicas del metal utilizado.

La incidencia de los neutrones sobre el metal, produce el desplazamiento de los átomos de sus posiciones de equilibrio, generando defectos (vacantes y posiciones intersticiales). Además, las reacciones de transmutación conducen a la formación de impurezas como átomos de H y de He. La unidad con la que se mide el daño por irradiación es el *dpa* (desplazamiento por átomo) e indica el número de veces que un átomo es desplazado de su posición de equilibrio.

El cambio progresivo en la microestructura debido a las dosis de irradiación y a la temperatura de servicio, implica la aglomeración de las vacantes e intersticiales generados para formar aglomeraciones de defectos, bucles de dislocaciones, huecos o *voids* y burbujas de He. Esta evolución de la microestructura puede provocar el **hinchamiento** de la misma por formación de huecos, llegando a dar lugar a un cambio de dimensiones en muchas aleaciones. El He estabiliza los aglomerados de vacantes producidos durante la irradiación, pero por su condición de gas noble su solubilidad en la matriz es prácticamente nula. Esto deja en la matriz de los metales irradiados estructuras identificadas como burbujas de He. En metales FCC la configuración de mínima energía para los aglomerados de vacantes es plana, por lo que al introducirse el He va a existir una competición entre la esfera como configuración de mínima energía y la más estable de los metales FCC. Finalmente se condiciona la configuración esférica como la de menor energía produciéndose un aumento de volumen. Esto no ocurre en los metales con estructura cristalina BCC, ya que en esta estructura, la configuración esférica suele ser la más estable por lo que al introducirse el He en la matriz no se producirá dicho aumento de volumen [12, 13].

La temperatura también va a influir sobre el hinchamiento. En la Figura 1.4 se puede ver como existe un máximo en el hinchamiento alcanzado a temperaturas intermedias. A temperaturas bajas, el hinchamiento se reduce debido a que las

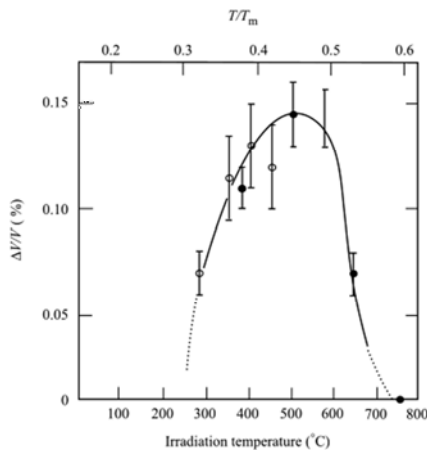


Figura 1.4: Hinchamiento del níquel en función de la temperatura de irradiación [14].

vacantes tienen muy poca movilidad por lo que van a limitar el crecimiento de los huecos. Por el contrario, a altas temperaturas los aglomerados de vacantes son más inestables y se van a disociar, contrarrestando el aumento de tamaño producido en los huecos por las vacantes introducidas en la irradiación. Es por esto, que el hinchamiento se va a dar principalmente a temperaturas medias [14].

Pero la irradiación también provoca una importante reacción en las propiedades mecánicas del material. Un ejemplo de ello es la **fragilización**. La generación de átomos de He en la matriz debido a la irradiación, produce la fragilización y el endurecimiento de la matriz. Esto se debe a la aglomeración de las burbujas de He en los bordes de grano, las cuáles van a evitar el movimiento de las dislocaciones. El efecto global es un aumento del límite elástico del metal y una significativa pérdida de la ductilidad [15]. La fragilización y el endurecimiento del metal van a

depender en gran medida de la temperatura de irradiación. En $T \leq 350\text{ }^{\circ}\text{C}$, se produce un fuerte endurecimiento, siendo más débil en el rango de temperaturas 350-400 $^{\circ}\text{C}$. Finalmente al alcanzar $T > 400\text{ }^{\circ}\text{C}$, no se va a producir endurecimiento o va éste a ser muy pequeño. El elevado endurecimiento producido a menores temperaturas va a producir un incremento de la temperatura de transición dúctil-frágil (DBTT, *ductile-brittle transition temperature*) en metales con estructura BCC [16].

El **comportamiento a fluencia** de los metales también se ve afectado por la irradiación además de por las temperaturas en servicio. Cuando el metal está sometido a cierta temperatura, la fluencia depende de la tensión aplicada, del tiempo y de la propia temperatura en servicio, al ser un proceso difusivo. Pero la temperatura a la que un metal empieza a experimentar fluencia depende de su temperatura de fusión (T_f). Así, para que un metal presente fluencia, la temperatura de servicio debe ser $> 0,3-0,4 T_f$ (K).

Los mecanismos de deformación que se producen en un material dependen de la presencia de defectos (dislocaciones, vacantes o bordes de grano). Por lo que la deformación se debe al movimiento de las dislocaciones en la matriz, al movimiento de las vacantes y al deslizamiento de borde de granos bajo la acción de una carga. Estos mecanismos van a depender a su vez de la energía de activación, del tamaño de grano y de la carga aplicada [17].

A altas temperaturas, las dislocaciones pueden moverse fuera de su plano de deslizamiento en un movimiento denominado “trepado” ya que se puede producir la activación simultánea de más de un sistema de deslizamiento. Este movimiento de trepado lleva asociado la creación de nuevas vacantes y puede darse de varias maneras. Así, el trepado puede ayudar a que el movimiento de las dislocaciones rodee algún precipitado o se mueva a lo largo de un borde de grano. Este mecanismo de deformación a alta temperatura se va a producir aplicando cargas de valores intermedios y altos [18].

Cuando el material se somete a altas temperaturas pero a bajas cargas se van a dar otros procesos difusivos que van a controlar los mecanismos de fluencia. Los bordes de grano van a crear vacantes, por lo que se va a producir un exceso de las mismas, y una energía de activación que promueve la difusión. El flujo de vacantes va a restaurar la condición de equilibrio. Si la difusión de estos defectos tiene lugar por el interior del grano, el mecanismo se denomina fluencia tipo *Nabarro-Herring*. Por el contrario, si la difusión tiene lugar a lo largo de los bordes de grano, el mecanismo se denomina fluencia tipo *Coble*. En la Figura 1.5 se muestra un esquema que representa el movimiento de vacantes en estos dos tipos de fluencia.

En general, la fluencia tipo *Coble* predomina sobre la fluencia tipo *Nabarro-Herring* en cristales de tamaño inferior a $1\ \mu\text{m}$ y a temperaturas ligeramente menores [17].

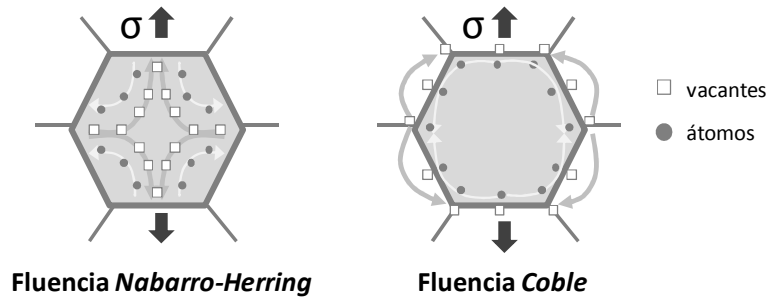


Figura 1.5: Esquema de los mecanismos de fluencia de tipo *Nabarro-Herring* y *Coble*.

Finalmente, otro mecanismo de fluencia que se produce al aplicar altas temperaturas y bajas cargas es el deslizamiento de las fronteras de grano. Este deslizamiento se refiere al desplazamiento lateral de las intercaras de dos granos adyacentes. Durante el deslizamiento, el movimiento de las dislocaciones ocurre a lo largo de los bordes de grano concentrándose las tensiones internas principalmente en las uniones triples. Las tensiones generadas se relajan por la nucleación y movimiento de las dislocaciones a lo largo de los granos adyacentes hasta que se encuentran algún obstáculo. La naturaleza de estos obstáculos depende del tamaño de grano [17].

Pero la fluencia por irradiación es un fenómeno un tanto diferente a la fluencia por temperatura. La irradiación a la que se somete el metal produce ciertas modificaciones que pueden ser clasificadas como endurecimiento por irradiación, fluencia por irradiación y fragilización por He a alta temperatura. El endurecimiento por irradiación sucede principalmente a temperaturas bajas ($< 0,3\ T_f$) por lo que no se va a presentar en temperaturas altas de servicio, aunque la fragilización por He como se ha mencionado con anterioridad, también produce un endurecimiento de la matriz. Sin embargo, la fluencia por irradiación implica nuevos mecanismos de deformación [19].

La diferencia entre los mecanismos de deformación en función de la irradiación y de la temperatura en servicio, se puede ver reflejada mediante la representación de mapas de deformación (Figura 1.6). Los tres mapas que se observan en la figura representan un acero inoxidable austenítico 316.

En el mapa a) el acero no ha sido irradiado, y el mecanismo que predomina a bajas temperaturas (hasta $\approx 550\ ^\circ\text{C}$) es el movimiento de las dislocaciones. Es a mayor temperatura, entre 550 y $950\ ^\circ\text{C}$ ($0,7\ T_f$) cuando empiezan a predominar los mecanismos de fluencia. Se puede observar que a $900\ ^\circ\text{C}$ hay una zona limitada de fluencia tipo *Coble*, y que la fluencia tipo *Nabarro-Herring* es el mecanismo de

deformación que predomina a $T \approx 1050$ °C. Debido a la ausencia de los mecanismos de *Nabarro-Herring* y *Coble* a temperaturas intermedias, este acero inoxidable presenta una relativa alta resistencia a $T = 650$ °C.

Si se compara este mapa con los mapas b) y c) donde el acero ha sido expuesto a irradiación, se puede observar que los mecanismos predominantes son diferentes. Para realizar el mapa b) se ha aplicado la misma velocidad de deformación plástica que en el mapa a), es decir 10^{-8} s^{-1} . Con estos parámetros, el mecanismo de deformación por fluencia aparece a temperaturas menores que en el material no irradiado ($T \approx 300$ °C), pero los fenómenos de fluencia de *Nabarro-Herring* y *Coble* continúan predominando en los mismos intervalos de temperatura. Sin embargo si se disminuye la velocidad de deformación a 10^{-10} s^{-1} como en el ensayo realizado para calcular el mapa c), se puede ver que a bajas temperaturas empieza a aparecer el mecanismo de fluencia por irradiación. Este mecanismo llega a ser predominante hasta $T \approx 600$ °C. A mayores temperaturas, la zona de fluencia *Coble* es también más amplia. Con estos mapas se puede ver la influencia de la temperatura en servicio, la irradiación y la carga aplicada en los mecanismos de deformación.

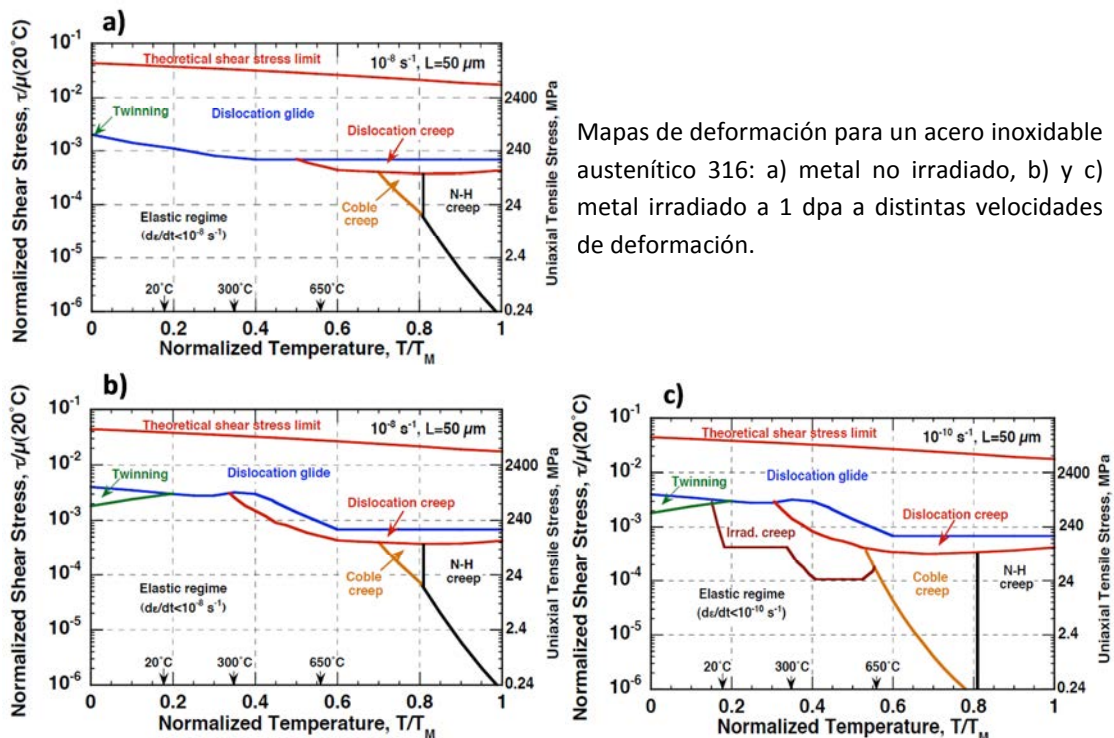


Figura 1.6: a) Velocidad de deformación plástica de 10^{-8} s^{-1} , $\tau_0 = 60$ MPa; b) velocidad de deformación plástica de 10^{-8} s^{-1} , $\tau_0 = 240$ MPa; c) Ratio de deformación plástica de 10^{-10} s^{-1} , $\tau_0 = 240$ MPa [19].

Se ha podido comprobar que la irradiación afecta profundamente a la microestructura del metal irradiado y por tanto a las propiedades mecánicas del mismo. Esto conlleva la utilización de metales especialmente diseñados para poder contrarrestar estos efectos no deseados.

1.2 ACEROS FERRÍTICOS ENDURECIDOS POR DISPERSIÓN DE ÓXIDOS

De todos los materiales que se investigan para aplicaciones nucleares, se están haciendo verdaderos esfuerzos en progresar en los trabajos relacionados con el desarrollo de los aceros ferríticos ODS. Estos aceros son candidatos prometedores para la aplicación de materiales estructurales en reactores nucleares, porque poseen ciertas ventajas frente a los aceros austeníticos y aceros ferríticos-martensíticos (F-M), que son los más utilizados en la actualidad. La diferencia entre los aceros inoxidables que se utilizan en aplicaciones nucleares se puede ver esquematizada en la Figura 1.7.

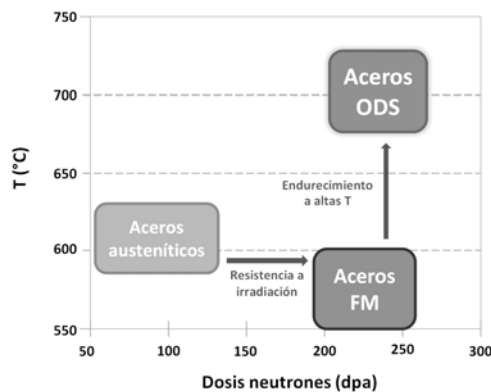


Figura 1.7: Esquema aceros para Gen-IV [20].

Los aceros austeníticos presentan una resistencia a alta temperatura que satisfacen la necesidad de alguno de los diseños de la Gen-IV (como el del reactor rápido *SFR*) pero su resistencia a la irradiación no supera las 120 *dpa* a temperaturas entre los 600-650 °C. La estructura FCC que tienen estos aceros hace que sean menos resistentes a los daños por irradiación, como el hinchamiento, la fragilización y fluencia ya

que la evolución microestructural de los materiales sometidos a irradiación depende de la estructura cristalina de cada material [21]. En trabajos anteriores [22, 23] se ha demostrado que, ya con dosis pequeñas de radiación (desde 0,6 *dpa*) y a temperaturas no superiores a 450 °C, los aceros austeníticos van a estar fragilizados debido a la formación de huecos (*voids*) que producen el hinchamiento del material (Figura 1.8).

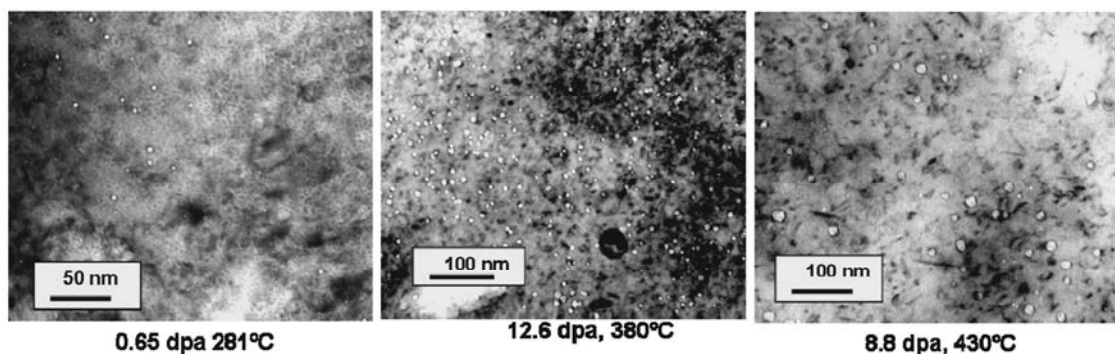


Figura 1.8: Microestructura con *voids* de un acero AISI 321 después de ser irradiado [24].

Los aceros F-M son más resistentes a la irradiación, y por tanto, al hinchamiento ya que tienen una estructura cristalina BCC, lo que hace que los aceros ferríticos se puedan utilizar en reactores con dosis de radiación superiores a 120 *dpa*. Pero estos aceros experimentan fragilización cuando se irradian a temperaturas por

encima de 650 °C, teniendo por lo tanto una pobre resistencia a fluencia a altas temperaturas [25].

La dispersión de óxidos va a dar a los aceros ferríticos ODS una mejor resistencia a fluencia a altas temperaturas pudiendo operar en el rango de 600-850°C según requerimientos, superando la temperatura máxima de operación de los aceros F-M y austeníticos. Presentan una buena resistencia al hinchamiento por tener también una estructura cristalina BCC, pero además los óxidos formados a escala nanométrica pueden actuar como sumideros para absorber la radiación, lo que les hace tener una excelente resistencia a la irradiación y a la fragilización por He. Aunque todos los aceros utilizados en aplicaciones nucleares presentan una buena resistencia a la corrosión, el desarrollo de los aceros ferríticos ODS se está realizando con un porcentaje en Cr del 14% o superior para estabilizar la fase α y además mejorar su comportamiento frente a los ambientes agresivos a los que se deben exponer [6-8]. Todas estas propiedades confieren a los aceros ferríticos ODS la capacidad necesaria para su uso en los diseños de reactores nucleares que se están investigando.

Por tanto, para poder desarrollar un acero ferrítico ODS hay que tener en cuenta varios aspectos que son los que aportarán al material las propiedades y requerimientos necesarios para su puesta en servicio. Es importante mantener una estructura cristalina BCC que es la que permite que estos aceros tengan alta resistencia al hinchamiento y al daño por irradiación. Además hay que asegurar la formación de una dispersión de óxidos (de tamaño nanométrico) para conseguir una mayor resistencia a fluencia a altas temperaturas. Todo esto se puede conseguir mediante el diseño de la aleación y las adecuadas técnicas de procesado. La técnica más usada para fabricar aceros ODS es la aleación mecánica a través de la cual se puede producir la aleación propiamente dicha además de producir un endurecimiento por deformación y desarrollar un polvo nanoestructurado. Después hay que utilizar métodos de consolidación que mantengan las propiedades adquiridas por el polvo durante la molienda mecánica.

El desarrollo de un acero ferrítico ODS capaz de presentar mejores propiedades mecánicas sin perder las ventajas de los aceros F-M, especialmente su resistencia al hinchamiento, empieza por el correcto diseño de la aleación.

1.2.1 Diseño de la aleación

Los aceros pueden presentar un alto rango de propiedades dependiendo de la composición y de otros factores como los tratamientos térmicos.

En primer lugar hay que considerar el **chromio** que contienen los aceros ferríticos como un importante elemento de aleación. El Cr es un elemento que estabiliza la fase ferrítica y endurece la matriz por solución sólida, además de aumentar la resistencia a la oxidación a altas temperaturas. Pero el porcentaje de este elemento es importante para conseguir las propiedades deseadas. Los niveles comunes de Cr en los aceros ferríticos están entre el 9-14%, pero en ocasiones, se desarrollan aceros ODS con un mayor contenido en Cr. Se han realizado diversos estudios [26-28] donde se investiga la cantidad de Cr que deben tener los aceros ferríticos ODS para presentar propiedades adecuadas en su aplicación en reactores nucleares. Aunque no todos los autores están totalmente de acuerdo con las cantidades de Cr ideales, se puede concluir que este elemento debe estar entre un 14-20 % para llegar a conseguir un buen equilibrio entre todas propiedades que se esperan del Cr. Así, un contenido por debajo del 14% no va a permitir un aumento en la resistencia a la oxidación requerida para trabajar en las condiciones agresivas del ambiente nuclear, pero un exceso de Cr puede ocasionar la segregación de las fases α - α' a temperaturas inferiores a 500 °C, produciendo la consecuente fragilización y pérdida de ductilidad de la matriz.

El Cr en muchas ocasiones se acompaña del **aluminio** para conseguir de forma más eficiente aumentar la resistencia a la corrosión de los aceros ferríticos. La capa de alúmina que forma el Al tras un tratamiento térmico adecuado, es de una gran adherencia lo que permite mejorar considerablemente la resistencia frente a la corrosión de estos materiales. En cuanto a la cantidad de Al recomendable para promover de forma eficiente la formación de la capa protectora de alúmina, debe estar entre el 2-4 % [26, 28].

La introducción de **wolframio** en la matriz ferrítica ha sido consecuencia de la evolución sufrida a lo largo de las últimas cuatro décadas en la composición de los aceros ferríticos, la cual ha ido cambiando para adaptarse a las condiciones en servicio requeridas para sus aplicaciones en energía nuclear. La Tabla 1.2 muestra las generaciones de aceros ferríticos que se han desarrollado hasta ahora. Como se puede ver, los elementos de aleación de estos aceros han ido cambiando según se requerían mayores temperaturas en servicio y resistencia a fluencia.

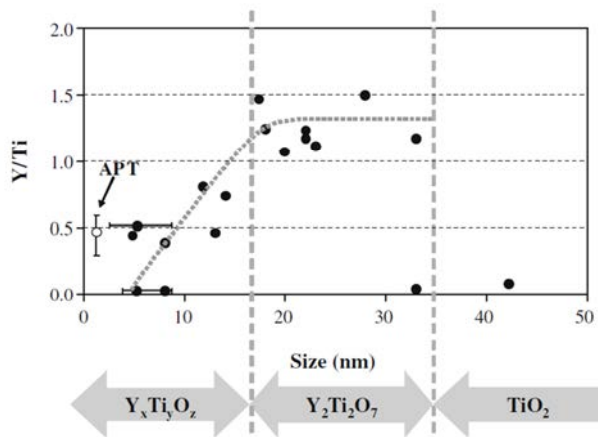
Tabla 1.2: Generaciones de los aceros ferríticos para aplicaciones nucleares, traducida de [29].

Generación	Años	Modificaciones en la aleación	Resistencia a fluencia en 10^5 hr, MPa	Ejemplo de aleaciones	Temperatura máxima de servicio (°C)
1	1960-1970	Adición de Mo o Nb, V aceros 12Cr y 9CrMo	60	EM12, HCM9M, HT9, Tempaloy F9, HT91	565
2	1970-1985	Optimización de C, Nb, V	100	HCM12, T91, HCM2S	593
3	1985-1995	Substitución parcial de W por Mo	140	P-92, P-122 (NF616, HCM12A)	620
4	emergiendo	Incremento de W y adición de Co	180	NF12, SAVE12	650

El W es un metal que también estabiliza la fase ferrita y va a endurecer la matriz por solución sólida, al igual que el Cr. Estos dos elementos se van a segregar en borde grano desplazando al Fe, por lo se produce un fuerte enriquecimiento de W y Cr por solución sólida en esas zona [26].

Toda la investigación realizada para los aceros ferríticos sirve de base para los avances que se realizan en los aceros ferríticos ODS, ya que las buenas propiedades de estos materiales se debe a la dispersión de nano-óxidos en una matriz ferrítica. Esta dispersión de nano-óxidos se consigue, esencialmente, introduciendo partículas de **óxido de itrio** en la matriz, que actúan bloqueando el movimiento de las dislocaciones para mejorar la resistencia a alta temperatura. Además también actúan como sumideros de defectos puntuales inducidos por el desplazamiento que produce la radiación, manteniendo de esta forma una resistencia a la radiación superior.

Junto con la Y_2O_3 se suelen añadir otros elementos que en pequeñas cantidades van a reducir el tamaño de partícula en unos cuanto nanómetros [30]. El más común de estos elementos es el **titanio**, el cual produce además un aumento significativo de la resistencia a fluencia [31]. La combinación de Y_2O_3 y Ti va a dar como resultado al menos dos tipos de partículas de tamaño nanométrico y composición Y-Ti-O. El tamaño de estas partículas está estrechamente relacionado con la estequiometría de los posibles nano-óxidos formados [32, 33]. La relación entre el contenido de Y y de Ti es la que marca la estequiometría y por tanto el tamaño de las partículas. En la Figura 1.9 se puede ver la correlación que existe entre la relación Y/Ti con el tamaño.



Y/Ti < 1 : $Y_xTi_3O_z \rightarrow \approx 15$ nm
Y/Ti $\approx 1,4$: $Y_2Ti_2O_7 \rightarrow 15-35$ nm
Y/Ti > 1,5 : $TiO_2 \rightarrow > 35$ nm

Figura 1.9: Correlación entre la composición química y el tamaño de las partículas de óxido [32, 33].

Extrayendo réplicas de los materiales investigados en los trabajos citados anteriormente y realizando imágenes a través de un microscopio de transmisión (TEM) se ha podido comprobar la correlación existente entre la naturaleza química y el tamaño de las nano partículas (Figura 1.10).

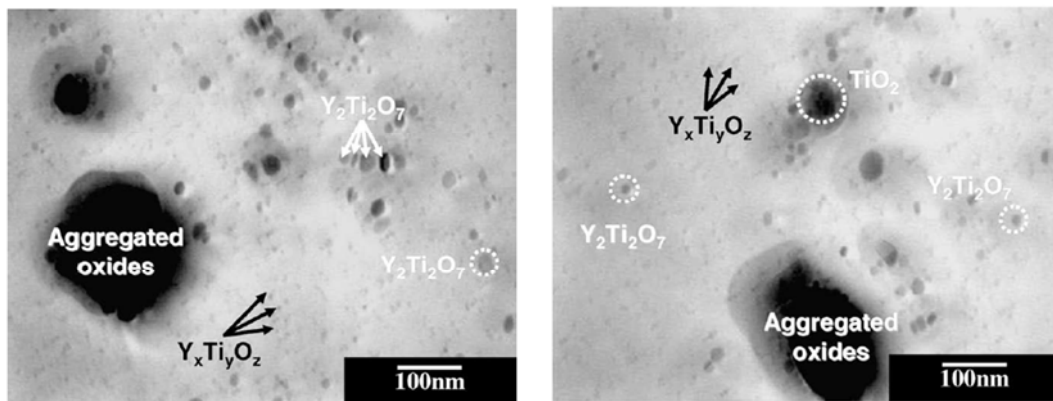


Figura 1.10: Imágenes de TEM de las réplicas extraídas de la aleación comercial MA957 (Fe-14Cr-0.3Mo-1.0Ti-0.25Y₂O₃) [33].

La formación de un tipo de partícula u otro no parece estar ligado con la cantidad de Ti y de Y₂O₃ que se añade a la matriz ferrítica. La Tabla 1.3 recoge algunos materiales encontrados en diversos estudios donde se puede ver el contenido de Ti y de Y₂O₃ de cada uno y el tipo de nanopartículas encontradas. Los contenidos de Ti y de Y₂O₃ más habituales son 0,4 y 0,25% respectivamente.

Tabla 1.3: Naturaleza de las nanopartículas encontradas en diversos estudios (adaptada y traducida de [33]).

Aleación ODS	% Ti	% Y ₂ O ₃	Estequiométricos	No estequiométricos
13Cr-ODS	2,9	2,85	Y ₂ Ti ₂ O ₇ y Y ₂ TiO ₅	--
12YWT	0,4	0,25	Y ₂ Ti ₂ O ₇ y Y ₂ TiO ₅	Y-Ti-O cluster
12Cr-ODS	0,4	0,63	Y ₂ Ti ₂ O ₇ y/o Y ₂ TiO ₅	--
12YWT	0,4	0,24	--	Y-Ti-O cluster (Y/Ti < 1)
MA957	1,0	0,25	Y ₂ Ti ₂ O ₇	Y-Ti-O cluster (Y/Ti < 1)
14YWT	0,4	0,3	--	Y-Ti-O cluster (Y/Ti < 1)

Pero la Y_2O_3 va a poder formar nano partículas de otra naturaleza química al reaccionar con el Al que se encuentre en la matriz. Uno de los mecanismos propuestos para la formación de nano-óxidos de Al-Y es el que se puede encontrar en [34]. En este trabajo Hsiung et al. proponen un mecanismo de tres etapas cuando el acero se obtiene por molienda de alta energía:

- 1) Fragmentación de las partículas de Y_2O_3 iniciales para formar finos fragmentos dispersados durante la molienda mecánica.
- 2) Aglomeración y amorfización de los fragmentos mezclados con el material para formar *clusters* y aglomerados (designados como MYO donde M es un elemento de aleación) durante la aleación mecánica.
- 3) Cristalización de los aglomerados de óxidos amorfos para formar nanopartículas de óxidos con un núcleo (*core*) de un óxido complejo y una concha (*shell*) enriquecida de M.

Finalmente se llega a la formación de óxidos complejos de Al-Y ($Y_xAl_yO_z$) que se van ajustar a las estequiometrias de óxidos mixtos como $Y_4Al_2O_9$ o YAM, $YAlO_3$ o YAP y $Y_2Al_5O_{12}$ o YAG [34-36].

Pero todos los aceros ferríticos ODS en los que se han encontrado este tipo de nanopartículas, no tenían en su matriz nanopartículas dispersas de naturaleza química Y-Ti-O. Esto se debe a la mayor afinidad que tiene el Al por el O con respecto al Ti [34-37].

Como se ha podido ver, todos los elementos que se añaden a la matriz del acero ferrítico tienen un papel importante a la hora de conseguir las propiedades mecánicas buscadas. Pero al tener elementos en solución sólida, se va a producir además un arrastre de soluto o ***solute drag*** por lo que las impurezas o átomos de soluto que pueden estar en la matriz, van a interferir en el movimiento de los bordes de grano. Esto es así porque va a existir una interacción entre los átomos de soluto y los bordes de grano de manera que los átomos de soluto segregados al borde de grano intentan permanecer en él. Al moverse el borde de grano lo hace cargado de impurezas o solutos, por lo que la velocidad de migración será inferior a la de un borde libre de ellos.

Pero esta migración se puede dar de dos modos distintos dependiendo la fuerza de arrastre que ejerzan los solutos para oponerse al movimiento de los bordes de grano [38]. El borde de grano se puede acelerar y separar de los átomos de soluto si la fuerza de migración excede la fuerza de interacción de los solutos con el borde de grano. La temperatura y la concentración de soluto también van a influir en la velocidad de migración. A bajas temperaturas y altas concentraciones de solutos la

velocidad de migración del borde de grano estará controlada por la velocidad a la cual los solutos pueden difundir con el borde de grano.

1.2.2 Efectos de la dispersión de óxidos

Como ya se ha mencionado, la dispersión de óxidos va a producir un endurecimiento de la matriz ferrítica. Cuando se forman pequeños precipitados o partículas en una solución sólida, se crea una barrera adicional para el movimiento de las dislocaciones, consiguiendo un endurecimiento de la matriz. El grado de endurecimiento obtenido es altamente dependiente del sistema metálico donde se produzcan los precipitados, la fracción de volumen y tamaño de las partículas y la naturaleza de la interacción de las partículas con las dislocaciones [39]. Al situarse las partículas precipitadas en los planos de deslizamiento por los cuales las dislocaciones se mueven, éstas se podrán comportar o interaccionar con los precipitados de dos maneras: rompiendo o cortando las partículas de precipitados o tomando un camino alrededor de los obstáculos [40].

Que se produzca un mecanismo u otro va a depender del equilibrio entre las fuerzas que actúan sobre el movimiento de las dislocaciones. Las fuerzas que actúan en el movimiento de las dislocaciones en un metal tensionado que contiene una dispersión de partículas están representadas en la Figura 1.11. Considerando el balance de fuerzas entre la línea de tensión de la dislocación T y la fuerza resistente de la partícula F , se puede ver que:

$$F = 2T \sin \theta \quad \text{Ecuación 1.1}$$

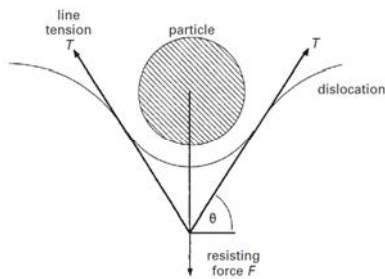


Figura 1.11: Balance de fuerzas que actúan durante la resistencia de la partícula al movimiento de las dislocaciones [39].

Si la partícula es dura, la fuerza resistente F puede ser mayor que $2T$, y las dislocaciones evitarán la partícula rodeándola sin sufrir ningún cambio (modelo Orowan). En este modelo la operación de sobrepasar y rodear el precipitado va a depender únicamente de la distancia que hay entre las partículas. Si por el contrario la resistencia de la partícula es tal que

la máxima fuerza F es alcanzada antes de que $\sin \theta = 1$, entonces las partículas serán partidas y la dislocación pasará a través de ellas. Visto los dos posibles tipos de interacciones entre dislocación y partícula, se puede decir que para una distancia entre dos partículas (dada la fracción de volumen y el tamaño de la partícula), las partículas duras proporcionarán el máximo endurecimiento por precipitación o dispersión, y su condición define el máximo grado de endurecimiento alcanzable. Por lo tanto las partículas más blandas van a dejar menor grado de endurecimiento [39].

A bajas temperaturas, la dispersión de partículas introduce una tensión umbral para el movimiento de las dislocaciones. Si las partículas, separadas por una distancia l , son suficientemente fuertes para que no sean cortadas por las dislocaciones (siguiendo por tanto el modelo *Orowan*), la tensión de cizalla necesaria para causar el deslizamiento de las dislocaciones es conocida como la tensión Orowan y se aproxima a:

$$\sigma = \frac{C G b}{l} \quad \text{Ecuación 1.2}$$

donde G es el módulo de cizalla a la temperatura del ensayo, b el vector de *Burgers* y C una constante estimada en 0,84 [41]. Esta tensión muestra una clara dependencia con la distancia que hay entre las partículas dispersa l , por lo que a menor distancia entre obstáculos, mayor será la tensión necesaria para mover las dislocaciones y más endurecido estará el material.

Con la dispersión de óxido se consigue también inhibir el crecimiento de grano. Clarence Zener [26] fue la primera persona que abordó el crecimiento de grano en materiales que contenían partículas. Zener propuso que la fuerza motriz para el crecimiento de grano podía ser contrarrestada por una fuerza de pinzamiento ejercida por las partículas situadas en borde de grano. Como consecuencia, el crecimiento podía ser completamente inhibido cuando el tamaño de grano alcanza un tamaño crítico (R_c) dado por:

$$R_c = \frac{4r}{3f} \quad \text{Ecuación 1.3}$$

donde R_c es el límite de Zener, r el radio de las partículas y f la fracción en volumen de las partículas.

Pero esta ecuación realmente no da información sobre el proceso de crecimiento de grano o la distribución del tamaño de grano. Lo que Zener quiere representar con su ecuación es el valor de un radio crítico de grano que no crecerá ni disminuirá como consecuencia de un equilibrio entre la fuerza impulsora del crecimiento y la fuerza de pinzamiento ejercida por las partículas. Su importancia radica en el hecho de que por primera vez se demostró que en un material con partículas dispersas, la reducción del tamaño de las partículas y/o el aumento de su fracción en volumen podía dar lugar a una reducción del tamaño de grano final del material. Por lo tanto el tamaño crítico de grano es totalmente dependiente de la fracción en volumen de las partículas, es decir, habrá un menor tamaño de grano a mayor número de precipitados dispersos en la matriz.

1.2.3 Otros mecanismos de endurecimiento

Los aceros ODS van a ser también endurecidos por deformación. El endurecimiento por deformación viene dado por el proceso de producción de polvos, es decir por la molienda mecánica. En el apartado 1.2 se va a explicar con detenimiento todo el proceso de molienda mecánica, sobre todo la formación de la nanoestructura y el aumento en la densidad de dislocaciones producido por la molienda. A medida que se produce el endurecimiento, simultáneamente se incrementa la resistencia y se disminuye la ductilidad del metal [42].

Los materiales deformados experimentan dos tipos de deformación: una deformación elástica la cual no es permanente y se recupera cuando se deja de aplicar la tensión, y una deformación plástica que si va a ser permanente. La deformación plástica involucra normalmente el movimiento de dislocaciones.

Pero mientras que, para facilitar la deformación plástica y permitir dar forma a un metal, solo hace falta que haya un deslizamiento, para endurecer el metal hace falta incrementar el número de barreras para evitar dicho deslizamiento y reducir así la capacidad del metal de deformarse plásticamente. El aumento en la interferencia para el deslizamiento y el aumento de la resistencia del metal se pueden realizar mediante deformación plástica. Esto es así porque cuando un metal es deformado plásticamente, se crean nuevas dislocaciones de modo que la densidad de dislocaciones va siendo cada vez más alta. Es este aumento en la densidad de dislocaciones el que da como resultado un aumento en la resistencia a la deformación plástica [42].

1.3 MOLIENDA DE ALTA ENERGÍA PARA LA OBTENCIÓN DE ALEACIONES ODS

La aleación mecánica fue desarrollada como una solución a las limitaciones que surgían al intentar alea algunos metales o materiales con distinto punto de fusión mediante la pulvimetalurgia convencional. John S. Benjamin en [43] desarrolló esta técnica para la producción de aleaciones endurecidas por dispersión de óxidos (aleaciones ODS) ya que las cuatro técnicas importantes existentes para el desarrollo de estos materiales no llegaban a conseguir una combinación efectiva en el endurecimiento por la dispersión de óxidos y endurecimiento por precipitación en superaleaciones base níquel.

En otro estudio posterior [44], Benjamin y sus colaboradores desarrollaron sus experimentos solamente con un sistema compuesto por dos polvos elementales con características físicas similares para así poder entender mejor el proceso de

aleación mecánica. Llegaron a la conclusión de que el proceso de aleación mecánica se podía dividir en cinco etapas: 1) etapa inicial de deformación y fractura de las partículas, 2) etapa donde predomina la soldadura, 3) periodo donde se van a formar partículas equiaxiales, 4) comienzo de la soldadura aleatoria y 5) etapa donde se alcanza el estado estacionario. El polvo finalmente tendrá una composición homogénea que corresponde con los porcentajes de los componentes de la mezcla inicial.

Pero un factor a tener en cuenta para conseguir una aleación mecánica efectiva es la naturaleza relativa de los materiales de partida. Los materiales se pueden clasificar en dúctiles y frágiles y en función de cuáles de ellos se combinen en el proceso de aleación mecánica, se obtendrá un mecanismo de aleación diferente [45].

La combinación ideal para realizar una aleación mecánica es la formada por componentes dúctiles (mecanismo de aleación *dúctil-dúctil*). Estos componentes se van a deformar en partículas de forma aplanada en los primeros estadios de molienda y por su naturaleza dúctil son propicios para producir la soldadura en frío de las propias partículas deformadas. En esta etapa se van a formar estructuras laminadas de los metales que constituyen la mezcla. A medida que aumenta el tiempo de molienda las partículas se van endureciendo por la deformación y se van volviendo más frágiles. Esto produce una fragmentación de las estructuras laminares en partículas más regulares. Si la molienda sigue progresando las láminas soldadas y las partículas más pequeñas se van a soldar de forma aleatoria y su disposición será más enrevesada. Debido a la disminución de las distancias de difusión de las capas laminares en combinación con el aumento de las concentraciones de defectos de la red se empieza a producir la aleación mecánica propiamente dicha (Figura 1.12 a)).

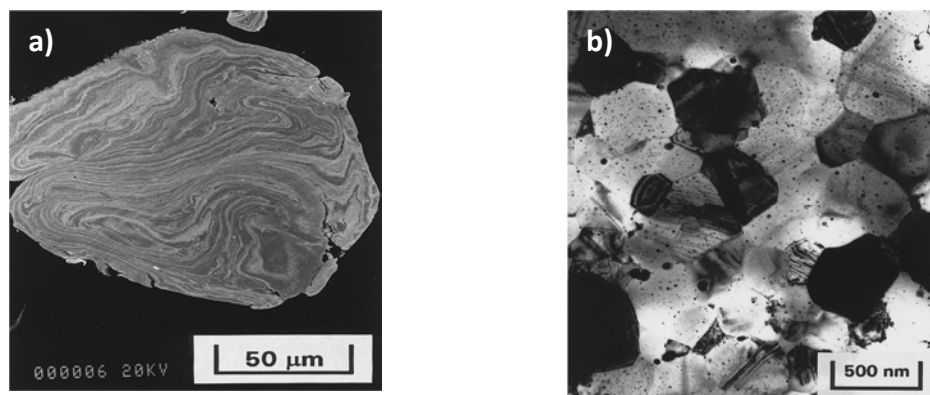


Figura 1.12: Micrografías que representan a) el mecanismo de molienda dúctil-dúctil y b) el mecanismo frágil-frágil [23].

En el extremo opuesto se encuentra la molienda de componentes frágiles descrito mediante el mecanismo de aleación *frágil-frágil* (Figura 1.12 b)). En principio sería impensable que se pueda producir una aleación mecánica únicamente entre componentes frágiles ya que no podría producirse la soldadura en frío de las partículas. Pero estudios realizados [46] demuestran que si es posible. El mecanismo predominante es la fragmentación de las partículas, donde progresivamente van reduciendo su tamaño hasta que se alcanza un tamaño crítico. Se ha observado que la aleación se produce cuando el material más frágil, que es el de mayor dureza, se encuentra embebido en el menos duro. El mecanismo *frágil-frágil* que está presente en el desarrollo de materiales cerámicos, suele denominarse mecanosíntesis.

El mecanismo que queda por describir, *dúctil-frágil*, es por el cual se desarrollan las aleaciones ODS ya que se produce una dispersión de partículas de óxidos duros en una matriz dúctil. Este mecanismo puede considerarse una mezcla de los dos anteriores, donde las partículas dúctiles se deforman adquiriendo una forma plana por la colisión de las bolas de molienda mientras que las frágiles se fragmentan. Estas partículas de tamaño reducido tienden a ser atrapadas por las partículas dúctiles que son más grandes, produciéndose una dispersión de las mismas entre los espacios laminares del componente dúctil (Figura 1.13 (a)). Si se aumenta el tiempo de molienda, las partículas dúctiles empiezan a endurecerse y las láminas se refinan (Figura 1.13 (b)). La composición de las partículas individuales converge hacia la composición de la mezcla inicial. Continuando con el proceso de molienda, las láminas se hacen aún más finas y la distancia entre ellas disminuye considerablemente favoreciendo una dispersión de las partículas frágiles de forma más homogénea (Figura 1.13 (c)).

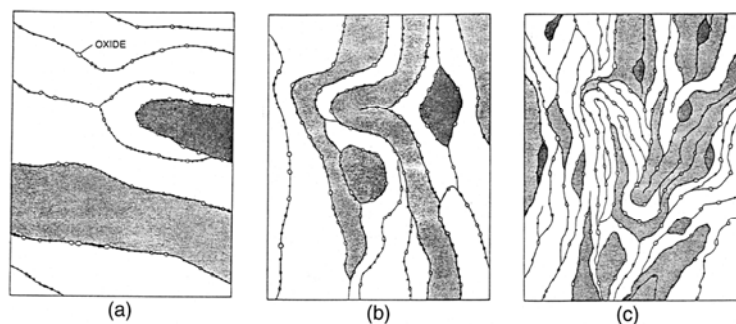


Figura 1.13: Evolución microestructural durante la aleación mecánica de componentes *dúctil-frágil*. Típico caso de un endurecimiento por dispersión de óxidos [45].

El uso de la aleación mecánica en el desarrollo de aleaciones ODS es muy frecuente porque, además de conseguir una correcta dispersión de los óxidos en la matriz metálica va a dejar una microestructura con un tamaño de grano ultrafino o incluso nanométrico. Durante el proceso se induce un alto grado de deformación en frío de

los polvos produciendo razonablemente un cambio en la estructura del material. Por este motivo la aleación mecánica es además un candidato ideal para la síntesis de materiales nanoestructurados. Esta técnica destaca entre las demás técnicas para fabricar materiales nanoestructurados [47-49] por ser un método sencillo, que usa equipos a escala laboratorio no especialmente caros, aplicable a muchas clases de materiales y de fácil uso a escala industrial ya que permite producir grandes cantidades de polvo. Entre sus inconvenientes hay que resaltar la posible contaminación del polvo molido por las herramientas de molienda o por la atmosfera utilizada durante el proceso y la necesidad de consolidar el polvo resultante mediante técnicas que puedan mantener la nanoestructura conseguida durante la molienda [50].

Los materiales nanoestructurados se caracterizan por tener tamaños de dominio cristalino inferior a 100 nanómetros. Debido a este pequeño tamaño estos materiales están compuestos por muchas intercaras ya que un gran volumen de átomos va a estar dispuesto en los bordes de grano otorgando a estos materiales unas propiedades diferentes frente a los materiales de tamaño convencional. Es por esta razón por la que los materiales nanoestructurados han despertado gran interés en las últimas décadas [51, 52].

1.3.1 Formación de la nanoestructura

Durante todo el proceso de molienda mecánica se va a producir una deformación plástica severa de las partículas de polvo. Esto implica la descomposición estructural de los granos de mayor tamaño y como consecuencia la formación de la nanoestructura [53].

La formación de polvos nanoestructurados mediante molienda mecánica va a estar influenciada por los fenómenos que suceden durante todo el proceso. En este tiempo las partículas van a sufrir una severa deformación plástica y como consecuencia se van a producir cambios estructurales en el polvo. Fecht en [54] resumió en tres etapas los fenómenos que conducen al afino de grano y que dan como resultado la estructura nanocristalina (Figura 1.14).

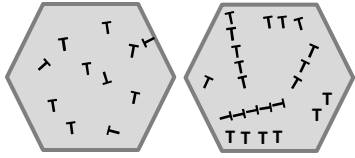
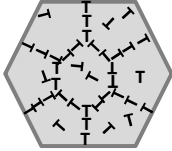
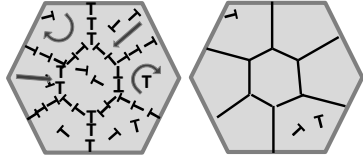
Etapa 1		La deformación se localiza en bandas de deslizamiento conteniendo una alta densidad de dislocaciones
Etapa 2		Cuando se alcanza un cierto nivel de deformación, las dislocaciones se aniquilan y recombinan en bordes de grano de bajo ángulo para formar subgranos individuales (20-30 nm).
Etapa 3		La orientación de los nuevos subgranos con respecto a sus vecinos llega a ser aleatoria debido, por ejemplo, a deslizamientos de los bordes de grano. Los bordes de grano de bajo ángulo pasan a ser de alto ángulo obteniéndose una estructura con tamaño de grano nanométrica.

Figura 1.14: Formación de la nanoestructura mediante molienda mecánica [45, 55, 56].

Se puede ver la evolución de la formación de la nanoestructura a través del estudio del tamaño de dominio cristalino (TDC) y la microdeformación. La tendencia general que sufren estos dos parámetros es la que se muestra en la Figura 1.15. El TDC decrece rápidamente en los primeros tiempos de molienda llegando al alcanzar valores mínimos en el rango nanométrico. Por otro lado, la microdeformación experimenta un incremento con el tiempo de molienda hasta alcanzar un valor máximo.

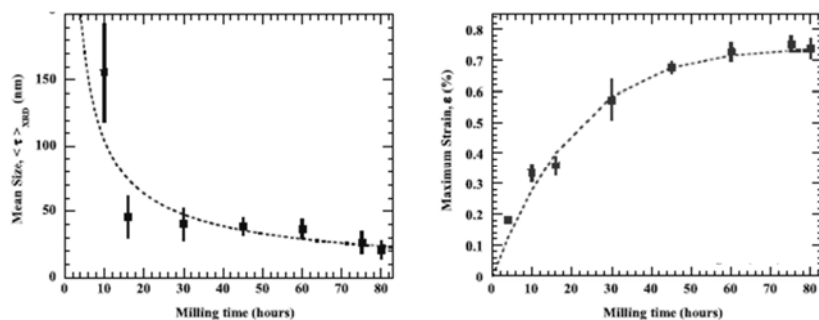


Figura 1.15: Dependencia del TDC (*Mean Size*) y de la microdeformación (*Maximun Strain*) del Fe con el tiempo de molienda [57].

Durante la primera etapa de la molienda, es decir a tiempos cortos, el impacto de las partículas con las herramientas de molienda induce una deformación en el material que se acumula en forma de dislocaciones y defectos en el interior de los granos. Pero llega un momento en que las dislocaciones no pueden acumularse más en el interior del grano porque éste ha ido disminuyendo progresivamente el TDC [58]. Aparecen entonces nuevos mecanismos de deformación [53, 54, 59]

(rotación o deslizamiento de granos) que van a influir en la estructura del material y en la deformación acumulada en bordes de grano.

Debido a que el interior de los granos va a estar virtualmente libre de defectos porque las dislocaciones se van a acumular principalmente en los bordes de grano, la microdeformación generada en la red cristalina va a estar ocasionada por las tensiones acumuladas en estas fronteras [60, 61]. Este fenómeno va a tener mayor influencia en granos que se acerquen a un tamaño nanométrico ya que las tensiones acumuladas en borde de grano constituyen una fracción significativa del volumen total del grano y la microdeformación va a afectar a toda la estructura cristalina [62].

Estos cambios producidos en los mecanismos de deformación y en la fuente de tensiones internas son los responsables del notable aumento que sufre la microdeformación del material a medida que aumenta el tiempo de molienda y disminuye el TDC (Figura 1.15).

La evolución de estos dos parámetros y por tanto la formación de los polvos nanoestructurados además está influenciada por otras variables. Los parámetros de molienda mecánica [53] y también la estructura y propiedades del sistema de aleación [53, 63-66] condicionan el valor mínimo del TDC y el valor máximo alcanzable de la microdeformación.

La energía del molino empleado en la síntesis de materiales nanoestructurados realmente no es un parámetro crítico para alcanzar la microestructura final tal como sugieren los estudios realizados con distintos tipos de molinos [67, 68]. Lo que realmente afecta al TDC final es la cinética del proceso (que la da el tipo de molino) y el tiempo de molienda necesario para alcanzar el mínimo valor de TDC. Estos parámetros van a condicionar el grado de deformación total que tendrá las partículas de polvo molidas [53] y como consecuencia el volumen de dislocaciones generado.

En estudios realizados [53, 63] se ha observado que el TDC mínimo obtenido es dependiente de la temperatura de molienda. M. S. Khoskhoo et al. en su trabajo [63] realizan estudios del sistema Cu y Cu-Zn moliendo a muy bajas temperaturas (*cryomilling*) durante los primeros tiempos y luego a temperatura ambiente para tiempos más largos. Los resultados obtenidos para la densidad de dislocaciones y el tamaño de dominio cristalino en función del tiempo de molienda, y por tanto de la temperatura, se reflejan en la Figura 1.16.

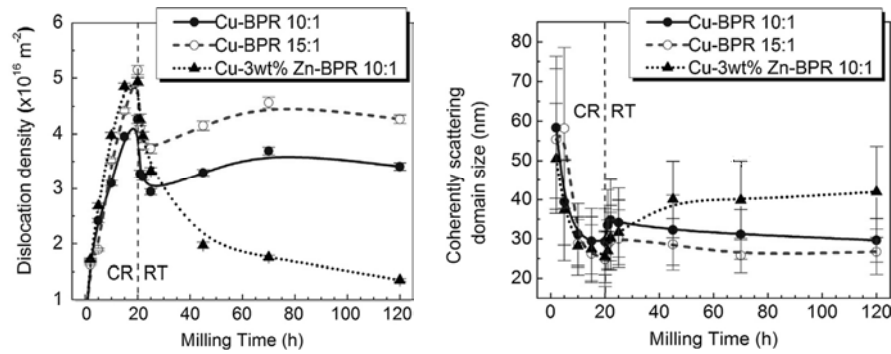


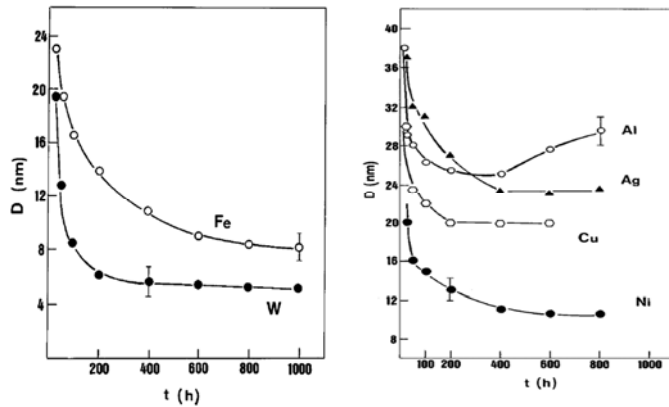
Figura 1.16: Evolución de la densidad de dislocaciones y del tamaño de dominio cristalino en función del tiempo de molienda para el Cu puro y la aleación Cu-3wt%Zn. CR: *cryomill*; RT: *room temperature*; BPR: *ball-powder ratio* [63].

Las conclusiones que extraen los autores de los resultados obtenidos es que a bajas temperaturas y pese a llevar poco tiempo de molienda, se consiguen una densidad de dislocaciones superior a la que finalmente se obtiene a mayores tiempos de molienda y temperatura ambiente. Como consecuencia de esto, los valores de TDC alcanzados durante molienda a bajas temperaturas, son inferiores que los que se alcanzan durante el proceso concluido a temperatura ambiente. El mecanismo que proponen los autores para explicar la dependencia del TDC con la temperatura es que, la densidad de dislocaciones aumenta a bajas temperaturas porque no se produce el equilibrio entre la generación y la aniquilación de dislocaciones. Al pasar a temperatura ambiente, hay un exceso de dislocaciones que irán desapareciendo a medida que progresa el mecanismo de recuperación, activado por el aumento de la temperatura.

El estudio también revela la influencia de la relación de carga bolas-polvo (*BPR*) en el valor de TDC al moler el Cu puro con una relación bolas-polvo 10:1 y 15:1. Se observa en la graficas de la Figura 1.16 como con una relación bolas-polvo de 15:1 se consigue un aumento en la densidad de las dislocaciones y por tanto una disminución en el TDC.

Los elementos que componen el sistema de aleación también juegan un papel muy importante en TDC mínimo alcanzable durante la molienda.

Cada metal puro va a tener un valor mínimo característico en el cual se estabiliza el TDC. Diversos trabajos [64, 65, 69] relacionan este valor mínimo estable con la temperatura de fusión (T_m) del material puro pero también con su estructura cristalina. D. Oleszak y P. H. Shingu en [65] desarrollaron varios metales puros nanocristalinos con molienda de baja energía para ver la influencia de la temperatura de fusión y de su estructura sobre el TDC. La Figura 1.17 muestra la representación del TDC frente al tiempo de molienda para metales con estructura BCC y FCC.

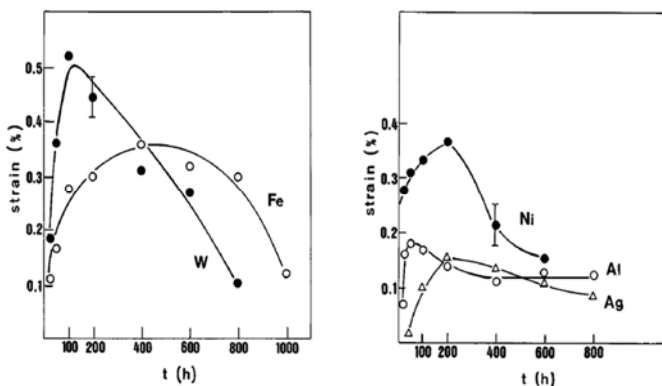


Metal	T_m (K)	Estructura
Al	933	FCC
Ag	1235	FCC
Cu	1356	FCC
Ni	1726	FCC
Fe	1808	BCC
W	3695	BCC

Figura 1.17: TDC frente a tiempo de molienda para metales con estructura BCC (izquierda) y FCC (derecha) [65] y tabla con sus temperaturas de fusión.

En las primeras horas de molienda se produce un rápido descenso del TDC para todos los metales estudiados. Sin embargo se observa una dependencia del mínimo TDC alcanzable con la T_m de cada material de forma independiente a su estructura cristalina. A mayor T_m , el TDC que se va alcanzar es menor. Así es el W el que va a tener un TDC más bajo y siendo el Al el de mayor valor. Estos resultados sugieren que para los metales con baja temperatura de fusión, va a ser difícil obtener pequeños TDC, debido posiblemente a la aparición de algún proceso de recuperación durante el proceso de molienda.

También va a existir una dependencia del porcentaje de microdeformación alcanzado para el tiempo de molienda y el tipo de metal [65]. Esto se observa en la Figura 1.18 donde se representa el valor cuadrático medio de la microdeformación obtenida mediante el método de Williamson-Hall [70].



Metal	T_m (K)	Estructura
Al	933	FCC
Ag	1235	FCC
Ni	1726	FCC
Fe	1808	BCC
W	3695	BCC

Figura 1.18: Microdeformación frente a tiempo de molienda para metales con estructura BCC (izquierda) y FCC (derecha) [65] y tabla con sus temperaturas de fusión.

La tendencia que sigue la microdeformación es inversa a la del TDC. En las primeras etapas de la molienda, se produce un aumento significativo de la deformación producida en las partículas de polvo hasta que alcanza un máximo. Pero a tiempos de molienda más largos, el nivel de deformación va a decrecer significativamente. A partir de ese momento la influencia de la estructura cristalina del metal no está clara. Lo que si se observa en la Figura 1.18 es que tras el rápido aumento de la

microdeformación en las primeras horas de molienda y tras alcanzar a un máximo, los valores de microdeformación van a descender progresivamente. Esta relajación puede ser tan grande como para eliminar prácticamente la totalidad de la microdeformación acumulada [65].

Pero esta relajación producida en la microdeformación no tiene una causa clara, porque además, en ocasiones (Figura 1.17 y Figura 1.18) los valores mínimos de TDC no coinciden con los máximos alcanzados en la microdeformación [53].

Si en vez de metal puro el sistema de aleación lo componen varios elementos de aleación el valor de TDC obtenido estará en función de si estos elementos de aleación endurecen el sistema o no. Por eso si se añaden elementos que van a endurecer el material por solución sólida, el TDC será menor que si se produce una adición de elementos que van a reblandecer el material [53, 66].

1.3 MÉTODOS DE CONSOLIDACIÓN EN ACEROS ODS

Como ya se ha mencionado, la elección del método de consolidación es muy importante para evitar el crecimiento de grano, mantener la nanoestructura y las propiedades obtenidas durante la aleación mecánica. Para ello conviene utilizar técnicas que limiten los procesos difusivos que se producen siempre que se somete un material a altas temperaturas.

1.3.1 Control de los procesos difusivos

Los átomos se difunden fácilmente a través de los bordes de grano puesto que representan áreas de alta energía. Por lo tanto el crecimiento de los granos está relacionado con la energía de activación necesaria para que un átomo salte a través del borde. Altas temperaturas o bajas energías de activación incrementarán el tamaño de los granos. Ya que, por regla general, hay que aplicar altas temperaturas para poder consolidar un material a partir de polvos metálicos, hay que intentar limitar el tiempo en el que el material está sometido a esas altas temperaturas. Pese a que la temperatura es el factor que más influye en la difusión, éste es un fenómeno dependiente del tiempo que es necesario para que progrese. En ocasiones los procesos difusivos deben ser controlados para evitar el movimiento de los bordes de grano, y con ello su crecimiento. De esta forma se puede conseguir endurecer el material.

Pero antes hay que tener en cuenta otros factores que también pueden afectar al crecimiento de grano. Cuando se somete un metal a un tratamiento térmico parte de la energía suministrada se almacena en las dislocaciones y los defectos

puntuales. Esta energía hace que se produzcan ciertos cambios durante el tratamiento térmico. Estos cambios, que se suceden según aumenta el tiempo y la temperatura son la recuperación, la recrystalización y el crecimiento de grano [71]. Todos estos fenómenos se van a ver reflejados en cambios estructurales y microestructurales que van a afectar a las propiedades físicas y mecánicas.

En la etapa recuperación se produce una reordenación de las dislocaciones que van a dejar granos con bordes de bajo ángulo. Estos nuevos granos forman subgranos con una orientación diferente entre ellos de muy pocos grados. Esto implica que no se producen cambios microestructurales en el material aunque si cambios estructurales que afectan a algunas propiedades físicas, como las propiedades eléctricas [71].

El fenómeno de la recrystalización juega un papel importante a la hora de mantener un tamaño de grano mínimo. Durante la recrystalización los granos que han sido sometidos a una alta deformación serán reemplazados por otros cuyo tamaño final dependerá de la composición, temperatura y el tiempo de tratamiento.

En procesos como la molienda de alta energía se produce un grado de deformación muy alto en las partículas por lo que se va a disminuir la temperatura de recrystalización (T_r) con respecto a la que tendría el metal base.

Pero el valor de esta T_r depende de otros factores, como son la composición y el tiempo. Ya que no se puede evitar el grado de deformación tan elevado en la obtención del material en forma de polvo, se puede intentar aumentar la T_r controlando la composición y el tiempo y de esta manera evitar o minimizar el crecimiento de grano durante la consolidación.

Los átomos (o impurezas) introducidos en la red anfitriona, no solo van a endurecer el metal, también van a afectar a la temperatura de recrystalización de la aleación. Los metales puros tienen una T_r más baja en comparación con sus aleaciones. Los átomos en solución sólida tienden a migrar hacia las dislocaciones y los bordes de grano retardando el avance y por lo tanto su crecimiento. Esto hace que sea necesario un mayor activación térmica para conseguir regenerar la microestructura en finos granos equiaxiales [42].

Si se forman precipitados grandes, favorecerán la nucleación heterogénea acelerando la formación de núcleos al proporcionar una nueva superficie de nucleación. De esta forma la recrystalización se produce a una menor temperatura. Sin embargo cuando se forman precipitados de menor tamaño, la T_r aumentará debido a que éstos impiden de forma más efectiva el avance de los bordes de

grano y el movimiento de las dislocaciones. Además las distorsiones que los elementos en solución sólida producen en la red, hacen que se retarde el avance de los núcleos formados aumentando también la T_r .

El tiempo es otro parámetro importante que determina el grado de recrystalización. Al ser un proceso difusivo que necesita activación térmica, mayores tiempos de sinterización permiten obtener un grano recrystalizado a menores temperaturas. La forma de controlar este parámetro es a través de la elección de las técnicas de consolidación.

La consolidación de aceros ODS se lleva a cabo normalmente mediante técnicas como extrusión en caliente o *hot extrusion* (HE) y mediante prensado isostático en caliente o *hot isostatic pressing* (HIP) [32-34]. En los últimos años se han ido introduciendo otras técnicas más novedosas que utilizan menor tiempo de sinterización y ayudan a mantener un mínimo crecimiento de grano. Las técnicas conocidas como *FAST* (del acrónimo *Field Assisted Sintering Techniques*) son muy apropiadas para controlar el tamaño del grano ya que se caracterizan por utilizar tiempos de sinterización muy cortos.

En este trabajo se han elegido dos técnicas diferentes para consolidar los polvos de los aceros ferríticos ODS obtenidos en la aleación mecánica: la técnica *FAST* de *spark plasma sintering* (SPS) y la técnica convencional *hot isostatic pressing* (HIP). Ambas utilizan tiempos y presiones muy diferentes y van a servir para comparar y evaluar cómo afecta el método de consolidación a la microestructura final del material.

1.3.2 Consolidación por SPS

Las ventajas que tienen técnicas como el SPS son una menor temperatura de sinterización y menor tiempo de meseta isotérmica en el ciclo de sinterización (desde segundos a pocos minutos). La combinación de estas dos características hace posible sinterizar polvos nanométricos con un mínimo crecimiento de grano.

En esta técnica, la sinterización de los polvos se realiza bajo la influencia simultánea de presión uniaxial y temperatura, lo cual se consigue gracias al paso de una corriente eléctrica pulsada (Figura 1.19). Los polvos son calentados directamente en un molde, normalmente de grafito por ser un gran conductor. Los pulsos de la corriente aplicada crea la chispa (*spark*) dando lugar al efecto Joule entre las partículas de la muestra. La alta frecuencia del pulso de corriente, permite que el calor se transfiera y disperse a lo largo de toda la muestra, consiguiéndose una densidad homogénea y elevada.

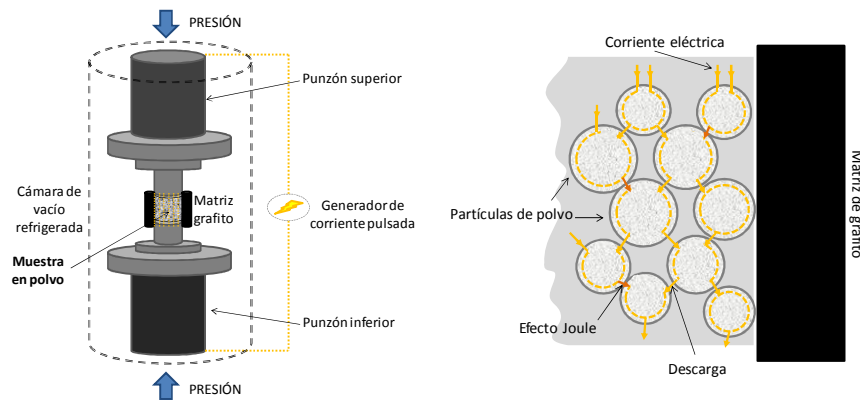


Figura 1.19: Esquema del proceso general de SPS y esquema de la ruta de corriente pulsada a través del polvo.

La chispa crea una descarga local de alta temperatura causando la vaporización de las impurezas en la superficie de las partículas (y mejorando sustancialmente las posibilidades de difusión). Inmediatamente después de esto, las partículas podrían llegar a fundir. El calor producido por el efecto Joule crea deformación plástica en la superficie haciendo necesaria la aplicación de una presión constante a la muestra. Todo el proceso se completa rápidamente con una alta uniformidad y sin cambiar las características de las muestras.

La distribución de la corriente en la matriz de SPS es importante debido a su efecto sobre la distribución del calor y los efectos intrínsecos de la corriente en el transporte de masa y otros procesos que se producen en los materiales. Esta distribución va depender de la geometría del molde y la conductividad térmica y eléctrica de la muestra. La corriente afectará también a la distribución de la temperatura, la cual va a tener una gran influencia en la homogeneidad de la muestra y en la posterior reproducibilidad de los resultados obtenidos [20]. La temperatura de la muestra es mucho más alta que la medida de control que se realiza en la superficie del molde. Pero la magnitud del gradiente también va a depender de las propiedades de la muestra, la velocidad de calentamiento, la conductividad térmica y eléctrica del molde y el tamaño y forma del mismo. Así, la diferencia de temperatura puede ser de 30 a 300 °C, aunque cuando la temperatura de sinterización es menor de 1000 °C, este gradiente es relativamente inferior [72].

En la actualidad se han llevado a cabo trabajos donde se evalúa la reproducibilidad de las muestras obtenidas por SPS intentando entender la influencia de los parámetros establecidos en la consolidación [29]. En este trabajo Boulmat et al. producen dos aceros ferríticos Fe-Cr con distinto porcentaje de W, Ti y de Y_2O_3 . Durante el procedimiento experimental utilizan distinta temperatura, distinto tiempo y distinta presión con el fin de evaluar la importancia de cada parámetro en la densidad y en la microestructura final de los aceros obtenidos.

Independientemente de los parámetros utilizados, finalmente se consigue una nanoestructura heterogénea que realmente va a ser beneficiosa debido al equilibrio que se va a dar entre resistencia a tracción y ductilidad. En otros trabajos como [38-41], se obtienen igualmente nanoestructura heterogéneas que presentan buenas propiedades mecánicas debido a una distribución de tamaños de grano bimodal.

Por otro lado HIP ha sido utilizado durante mucho tiempo para consolidar aceros ODS dando como resultado materiales altamente densos y con microestructuras y propiedades mecánicas compatibles con las condiciones de servicio requeridas [42, 71, 73, 74].

En comparación con la técnica de SPS, la combinación de presión y temperatura van a provocar en los materiales consolidados por HIP una alta densificación pero también van a promover los mecanismos difusivos que harán más favorable el crecimiento de grano.

En el HIP, la densificación de los polvos y/o la reducción de la porosidad residual se obtienen gracias a un gas a alta presión, como el argón o el nitrógeno, que se utiliza para transferir el calor y la presión. Los principales parámetros a controlar durante el procesado son la presión (más de 100 MPa), que equivale a la tensión aplicada a las piezas, la temperatura y el tiempo de duración de la etapa isoterma (normalmente entre 2 y 4 h). El tiempo y la presión son las principales diferencias entre las técnicas de SPS y HIP.

Últimamente se están realizando trabajos donde se comparan ambas técnicas de consolidación evaluando las propiedades mecánicas obtenidas. Los trabajos desarrollados por Auger et al. [75, 76] y Tong et al [75, 76].concluyen que con la técnica de SPS se consigue una dispersión de nano-óxidos equivalente a la obtenida por otras técnicas de consolidación, siendo muy relevante el control de la porosidad residual para mantener el buen nivel de propiedades.

Se ha podido ver a través de los trabajos citados anteriormente que ambos métodos de consolidación presentan microestructuras con dispersión de óxidos que van a endurecer la matriz aunque, en principio, la diferente técnica de procesado hace que los materiales tengan distintas propiedades mecánicas.

BIBLIOGRAFÍA

1. S.M. Goldberg and R. Rosner, *Nuclear Reactors: Generation to Generation*. 2011, Cambridge, MA: American Academy of Arts and Sciences.
2. T. Abram and S. Ion, *Generation-IV nuclear power: A review of the state of the science*. Energy Policy, 2008. vol. 36 (12): pp. 4323-4330.
3. A. Stanculescu, *Accelerator Driven Systems (ADSs) for nuclear transmutation*. Annals of Nuclear Energy, 2013. vol. 62 (0): pp. 607-612.
4. O.E. Azpitarte. *Reactores nucleares de IVta generación*. in XXXVII Reunión Anual de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear. 2010. Buenos Aires.
5. M. Salvatores, *Nuclear fuel cycle strategies including Partitioning and Transmutation*. Nuclear Engineering and Design, 2005. vol. 235 (7): pp. 805-816.
6. K.L. Murty and I. Charit, *Structural materials for Gen-IV nuclear reactors: Challenges and opportunities*. Journal of Nuclear Materials, 2008. vol. 383 (1–2): pp. 189-195.
7. A.A.F. Tavassoli, *Present limits and improvements of structural materials for fusion reactors – a review*. Journal of Nuclear Materials, 2002. vol. 302 (2–3): pp. 73-88.
8. P. Yvon and F. Carré, *Structural materials challenges for advanced reactor systems*. Journal of Nuclear Materials, 2009. vol. 385 (2): pp. 217-222.
9. C. Fazio, D.G. Briceno, M. Rieth, A. Gessi, J. Henry and L. Malerba, *Innovative materials for Gen IV systems and transmutation facilities: The cross-cutting research project GETMAT*. Nuclear Engineering and Design, 2011. vol. 241 (9): pp. 3514-3520.
10. E.E. Lewis, *Fundamentals of Nuclear Reactor Physics*. Academic Press ed. 2008. 280 Pages.
11. N.L. Baluc. *Reduced Activation Materials*. Available from: http://www.researchgate.net/publication/37462162_Reduced_activation_materials.
12. J.L. J.P. Hirth, *Theory of Dislocations*. 1968, New York: McGraw-Hill.
13. L.K. Mansur, *Theory and experimental background on dimensional changes in irradiated alloys*. Journal of Nuclear Materials, 1994. vol. 216 (0): pp. 97-123.
14. G.S. Was, *Fundamentals of Radiation Materials Science*. 2007: Springer.
15. J. Moteff, *Effects of Radiation on Substructure and Mechanical Properties of Metals and Alloys*. 1973: American Society for Testing & Materials.
16. Y. Dai, J. Henry, Z. Tong, X. Averty, J. Malaplate and B. Long, *Neutron/proton irradiation and He effects on the microstructure and mechanical properties of ferritic/martensitic steels T91 and EM10*. Journal of Nuclear Materials, 2011. vol. 415 (3): pp. 306-310.
17. T.G. Langdon, *An Analysis of Flow Mechanisms in High Temperature Creep and Superplasticity*. MATERIALS TRANSACTIONS, 2005. vol. 46 (9): pp. 1951-1956.
18. R.E. Smallman and R.J. Bishop, *Modern Physical Metallurgy and Materials Engineering*. 1999: Elsevier Science.

19. S.J. Zinkle and G.E. Lucas, *Deformation and fracture mechanisms in irradiated FCC and BCC metals*. US Department of Energy, 2003. vol. Semi-Annual Report (DOE-ER-0313/34 pp17).
20. M. Inoue, T. Kaito and S. Ohtsuka, *Research and Development of Oxide Dispersion Strengthened Ferritic Steels for Sodium Cooled Fast Breeder Reactor Fuels*, in *Materials Issues for Generation IV Systems*, V. Ghetta, D. Gorse, D. Mazière and V. Pontikis, Editors. 2008, Springer Netherlands. p. 311-325.
21. Z. Chang, *Modelling of Dislocation Bias in FCC Materials*, in *KTH, School of Engineering Sciences (SCI), Physics, Reactor Physics*. 2013, KTH ROYAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY: Estocolmo. pp. viii, 33.
22. S.I. Porollo, A.N. Vorobjev, Y.V. Konobeev, A.M. Dvoriashin, V.M. Krigan, N.I. Budylkin, E.G. Mironova and F.A. Garner, *Swelling and void-induced embrittlement of austenitic stainless steel irradiated to 73–82 dpa at 335–365°C*. Journal of Nuclear Materials, 1998. vol. 258–263, Part 2 (0): pp. 1613-1617.
23. F.A. Garner, S.I. Porollo, Y.V. Konobeev and O.P. Maksimkin. *Void swelling of austenitic steels irradiated with neutrons at low temperatures and very low dpa rates*. in *12 th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System – Water Reactors –*. 2005. Salt Lake City, Utah.
24. O.P. Maksimkin, K.V. Tsai, L.G. Turubarova, T. Doronina and F.A. Garner, *Void swelling of AISI 321 analog stainless steel irradiated at low dpa rates in the BN-350 reactor*. Journal of Nuclear Materials, 2007. vol. 367–370, Part B (0): pp. 990-994.
25. J.S. Cheon, C.B. Lee, B.O. Lee, J.P. Raison, T. Mizuno, F. Delage and J. Carmack, *Sodium fast reactor evaluation: Core materials*. Journal of Nuclear Materials, 2009. vol. 392 (2): pp. 324-330.
26. M.K. Miller and C.M. Parish, *Role of alloying elements in nanostructured ferritic steels*. Materials Science and Technology, 2011. vol. 27 (4): pp. 729-734.
27. S. Li, Z. Zhou, J. Jang, M. Wang, H. Hu, H. Sun, L. Zou, G. Zhang and L. Zhang, *The influence of Cr content on the mechanical properties of ODS ferritic steels*. Journal of Nuclear Materials, 2014. vol. 455 (1–3): pp. 194-200.
28. T. Liu, C. Wang, H. Shen, W. Chou, N.Y. Iwata and A. Kimura, *The effects of Cr and Al concentrations on the oxidation behavior of oxide dispersion strengthened ferritic alloys*. Corrosion Science, 2013. vol. 76 (0): pp. 310-316.
29. R. Viswanathan, *Materials Technology for Coal-Fired Power Plants*. ADVANCED MATERIALS AND PROCESSES, 2004. vol. 162: pp. 73-80.
30. J.-E. Choi, S. Noh, B.-K. Choi, C.-H. Han, S.H. Kang, K.-B. Kim, S.-I. Hong and T.K. Kim, *Effects of Yttrium Oxide Addition on Microstructure and Tensile Properties of 15Cr Ferritic Steels*. Transactions of the Korean Nuclear Society Autumn Meeting, 2013.
31. H.J. Frost and F. Ashby, *Deformation-mechanism maps: the plasticity and creep of metals and ceramics*. 1982: Pergamon Press.
32. H. Sakasegawa, F. Legendre, L. Boulanger, M. Brocq, L. Chaffron, T. Cozzika, J. Malaplate, J. Henry and Y. de Carlan, *Stability of non-stoichiometric clusters in*

- the MA957 ODS ferritic alloy*. Journal of Nuclear Materials, 2011. vol. 417 (1–3): pp. 229-232.
33. H. Sakasegawa, L. Chaffron, F. Legendre, L. Boulanger, T. Cozzika, M. Brocq and Y. de Carlan, *Correlation between chemical composition and size of very small oxide particles in the MA957 ODS ferritic alloy*. Journal of Nuclear Materials, 2009. vol. 384 (2): pp. 115-118.
 34. L. Hsiung, M. Fluss, S. Tumey, J. Kuntz, B. El-Dasher, M. Wall, B. Choi, A. Kimura, F. Willaime and Y. Serruys, *HRTEM study of oxide nanoparticles in K3-ODS ferritic steel developed for radiation tolerance*. Journal of Nuclear Materials, 2011. vol. 409 (2): pp. 72-79.
 35. L.L. Hsiung, M.J. Fluss and A. Kimura, *Structure of oxide nanoparticles in Fe–16Cr MA/ODS ferritic steel*. Materials Letters, 2010. vol. 64 (16): pp. 1782-1785.
 36. C.L. Chen, A. Richter, R. Kögler and G. Talut, *Dual beam irradiation of nanostructured FeCrAl oxide dispersion strengthened steel*. Journal of Nuclear Materials, 2011. vol. 412 (3): pp. 350-358.
 37. P. Dou, A. Kimura, T. Okuda, M. Inoue, S. Ukai, S. Ohnuki, T. Fujisawa and F. Abe, *Polymorphic and coherency transition of Y–Al complex oxide particles with extrusion temperature in an Al-alloyed high-Cr oxide dispersion strengthened ferritic steel*. Acta Materialia, 2011. vol. 59 (3): pp. 992-1002.
 38. K. Lücke and K. Detert, *A quantitative theory of grain-boundary motion and recrystallization in metals in the presence of impurities*. Acta Metallurgica, 1957. vol. 5 (11): pp. 628-637.
 39. T. Gladman, *Precipitation hardening in metals*. Materials Science and Technology, 1999. vol. 15 (1): pp. 30-36.
 40. P. Paufler, R. W. K. Honeycombe: *The plastic deformation of metals*. Edward Arnold (Publ.) Ltd., Maidenhead, 2nd ed. 1984, 483 p., paperback. price £ 17.50. ISBN 0713134682. Crystal Research and Technology, 1985. vol. 20 (5): pp. 634-634.
 41. U.F. Kocks, *A statistical theory of flow stress and work-hardening*. Philosophical Magazine, 1966. vol. 13 (123): pp. 541-566.
 42. F.C. Campbell, *Elements of metallurgy and engineering alloys*, ed. O.A.I. Materials Park. 2008.
 43. J. Benjamin, *Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying*. Metallurgical Transactions, 1970. vol. 1 (10): pp. 2943-2951.
 44. J.S. Benjamin and T.E. Volin, *The mechanism of mechanical alloying*. Metallurgical Transactions, 1974. vol. 1: pp. 2943.
 45. C. Suryanarayana, *Mechanical alloying and milling*. Progress in Materials Science, 2001. vol. 46 (1–2): pp. 1-184.
 46. R.M. Davis and C.C. Koch, *Mechanical alloying of brittle components: Silicon and germanium*. Scripta Metallurgica, 1987. vol. 21 (3): pp. 305-310.
 47. C. Koch, *Structural nanocrystalline materials: an overview*. Journal of Materials Science, 2007. vol. 42 (5): pp. 1403-1414.
 48. C. Suryanarayana and C.C. Koch, *Nanocrystalline materials – Current research and future directions*. Hyperfine Interactions, 2000. vol. 130 (1-4): pp. 5-44.

49. G. Wilde, N. Boucharat, R. Hebert, H. Rösner and R. Valiev, *New ways to obtain bulk nanostructured materials*. Materials Science and Engineering: A, 2007. vol. 449–451 (0): pp. 825-828.
50. C. Koch, R. Scattergood, K. Youssef, E. Chan and Y. Zhu, *Nanostructured materials by mechanical alloying: new results on property enhancement*. Journal of Materials Science, 2010. vol. 45 (17): pp. 4725-4732.
51. H. Gleiter, *Nanostructured materials: state of the art and perspectives*. Nanostructured Materials, 1995. vol. 6 (1–4): pp. 3-14.
52. H. Gleiter, *Nanostructured materials: basic concepts and microstructure*. Acta Materialia, 2000. vol. 48 (1): pp. 1-29.
53. C.C. Koch, *Synthesis of nanostructured materials by mechanical milling: problems and opportunities*. Nanostructured Materials, 1997. vol. 9 (1–8): pp. 13-22.
54. H.J. Fecht, *Nanostructure formation by mechanical attrition*. Nanostructured Materials, 1995. vol. 6 (1–4): pp. 33-42.
55. D.B. Witkin and E.J. Lavernia, *Synthesis and mechanical behavior of nanostructured materials via cryomilling*. Progress in Materials Science, 2006. vol. 51 (1): pp. 1-60.
56. Y. Xun, F. Mohamed and E. Lavernia, *Synthesis of nanocrystalline Zn-22 Pct Al using cryomilling*. Metallurgical and Materials Transactions A, 2004. vol. 35 (2): pp. 573-581.
57. M.-B. David, G. Pedro, A.B. Jesús, P. María José and C. Javier, *Analysis of the diffraction-line broadening on nanostructured Fe: size–strain effects induced by milling and heating*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2008. vol. 20 (33): pp. 335213.
58. O. Bouaziz, Y. Estrin, Y. Bréchet and J.D. Embury, *Critical grain size for dislocation storage and consequences for strain hardening of nanocrystalline materials*. Scripta Materialia, 2010. vol. 63 (5): pp. 477-479.
59. F. Mohamed and H. Yang, *Deformation Mechanisms in Nanocrystalline Materials*. Metallurgical and Materials Transactions A, 2010. vol. 41 (4): pp. 823-837.
60. J. Rawers, D. Cook and T. Kim, *Application of Mössbauer spectroscopy in the characterization of nanostructured materials*. Materials Science and Engineering: A, 1998. vol. 248 (1–2): pp. 212-220.
61. J. Rawers, D. Cook and T. kim, *X-ray diffraction and Mossbauer characterization of attrition-milled nanostructured iron and iron-nitrogen powders*. Philosophical Magazine A, 1998. vol. 78 (4): pp. 965-977.
62. J. Rawers and D. Cook, *Influence of attrition milling on nano-grain boundaries*. Nanostructured Materials, 1999. vol. 11 (3): pp. 331-342.
63. M.S. Khoshkhoo, S. Scudino, J. Bednarcik, A. Kauffmann, H. Bahmanpour, J. Freudenberger, R. Scattergood, M.J. Zehetbauer, C.C. Koch and J. Eckert, *Mechanism of nanostructure formation in ball-milled Cu and Cu–3wt%Zn studied by X-ray diffraction line profile analysis*. Journal of Alloys and Compounds, 2014. vol. 588 (0): pp. 138-143.
64. F.A. Mohamed and Y. Xun, *Correlations between the minimum grain size produced by milling and material parameters*. Materials Science and Engineering: A, 2003. vol. 354 (1–2): pp. 133-139.

65. D. Oleszak and P.H. Shingu, *Nanocrystalline metals prepared by low energy ball milling*. Journal of Applied Physics, 1996. vol. 79 (6): pp. 2975-2980.
66. T.D. Shen and C.C. Koch, *Formation, solid solution hardening and softening of nanocrystalline solid solutions prepared by mechanical attrition*. Acta Materialia, 1996. vol. 44 (2): pp. 753-761.
67. J. Eckert, J.C. Holzer, C.E. Krill and W.L. Johnson, *Mechanically driven alloying and grain size changes in nanocrystalline Fe‐Cu powders*. Journal of Applied Physics, 1993. vol. 73 (6): pp. 2794-2802.
68. E. Hellstem, H.J. Fecht, C. Garland and W.L. Johnson, *Structural and thermodynamic properties of heavily mechanically deformed Ru and AlRu*. Journal of Applied Physics, 1989. vol. 65: pp. 305.
69. C.C. Koch, *The synthesis and structure of nanocrystalline materials produced by mechanical attrition: a review*. Nanostructured Materials, 1993. vol. 2 (2): pp. 109.
70. G.K. Williamson and W.H. Hall, *X-ray line broadening from fcc aluminium and wolfram*. Acta Metallurgica, 1953. vol. 1 (1): pp. 22-31.
71. W.F. Hosford, *Physical Metallurgy*. 2005: Taylor & Francis.
72. M. Eriksson, *Spark Plasma Sintering Enhancing Grain Sliding, Deformation and Grain Size Control [Elektronisk resurs] : Studies of the Systems Ti, Ti/TiB₂, Na_{0.5} K_{0.5} NbO₃, and Hydroxyapatite*. 2010, Stockholm: Department of Materials and Environmental Chemistry, Stockholm University.
73. V. de Castro, S. Lozano-Perez, E.A. Marquis, M.A. Auger, T. Leguey and R. Pareja, *Analytical characterisation of oxide dispersion strengthened steels for fusion reactors*. Materials Science and Technology, 2011. vol. 27 (4): pp. 719-723.
74. M.A. Auger, V. de Castro, T. Leguey, M.A. Monge, A. Muñoz and R. Pareja, *Microstructure and tensile properties of oxide dispersion strengthened Fe-14Cr-0.3Y₂O₃ and Fe-14Cr-2W-0.3Ti-0.3Y₂O₃*. Journal of Nuclear Materials, 2013. vol. 442 (1-3, Supplement 1): pp. S142-S147.
75. M.A. Auger, V. de Castro, T. Leguey, A. Muñoz and R. Pareja, *Microstructure and mechanical behavior of ODS and non-ODS Fe-14Cr model alloys produced by spark plasma sintering*. Journal of Nuclear Materials, 2013. vol. 436 (1-3): pp. 68-75.
76. L. Tong, S. Hailong, Z. Tongwen and Z. Mu, *Fabrication, microstructure and mechanical properties of ODS ferritic alloy by SPS and HIP*. Sciencepaper Online, 2012. vol.
http://www.paper.edu.cn/en_releasepaper/content/4485729.

2

MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS

2.1 MOTIVACIÓN.....	43
2.2 OBJETIVOS	46
BIBLIOGRAFÍA.....	48

2.1 MOTIVACIÓN

Los aceros inoxidable se han utilizado siempre como materiales estructurales para aplicaciones nucleares y siguen siendo candidatos para los diseños Gen-IV. Los aceros austeníticos han sido, y son, un material de referencia para algunos sistemas nucleares. Los típicos aceros comerciales tipo 304 y 316, tienen buena resistencia a fluencia a altas temperaturas en combinación con una razonable resistencia a la corrosión. A pesar de esto, tienen baja resistencia al hinchamiento a moderadas dosis de irradiación, pudiendo esto afectar a la eficiencia del reactor. Este problema no lo tienen los aceros ferríticos-martensíticos (aceros FM) ya que debido a su estructura BCC tienen una alta resistencia al hinchamiento. Sin embargo, van a exhibir pobres propiedades mecánicas a altas temperaturas, como la fragilización por irradiación, con la consecuente pérdida de su resistencia, ductilidad y tenacidad. Esto puede dificultar, por tanto, la aplicación directa de estos aceros en reactores Gen-IV. Como alternativa a estos materiales y para poder solventar sus limitaciones, han surgido los aceros ferríticos endurecidos por dispersión de óxidos o aceros ferríticos ODS (del inglés *oxide dispersion strengthened*).

Estudios realizados sobre aceros inoxidable 316 [1] muestran los mecanismos de deformación dominantes que gobernarían la deformación por fluencia si este acero se encontrara trabajando dentro de un reactor refrigerado por sodio (Figura 2.1). En los mapas de deformación mostrados, se recogen las condiciones en servicio de estos aceros trabajando como material estructural en una vasija bajo presión (*pressure vessel*), tuberías de entrada del sodio (*sodium input pipes*) y la camisa del reactor (*reactor skirt*).

El primer mapa que se muestra, recoge las condiciones de operación de los tres componentes del reactor nuclear y los mecanismos de deformación que dominan en este estado. En el mapa b) se puede ver cómo han cambiado los mecanismos de deformación después de estar trabajando 10^{-4} s. Para los tres componentes estructurales, el mecanismo predominante es la deformación elástica. Tras 10^9 s de operación, el mecanismo que sigue predominando es el la deformación elástica pero sólo para la vasija bajo presión y las tuberías. La camisa del reactor va a estar sometido al mecanismo de fluencia por difusión.

De estos estudios, aunque realizados con un acero distinto al que se investiga en esta tesis, se puede extraer la conclusión de que en las condiciones en servicio los aceros estructurales para reactores nucleares, nunca se verán sometidos a mecanismos de deformación plástica o fluencia de ley de potencia.

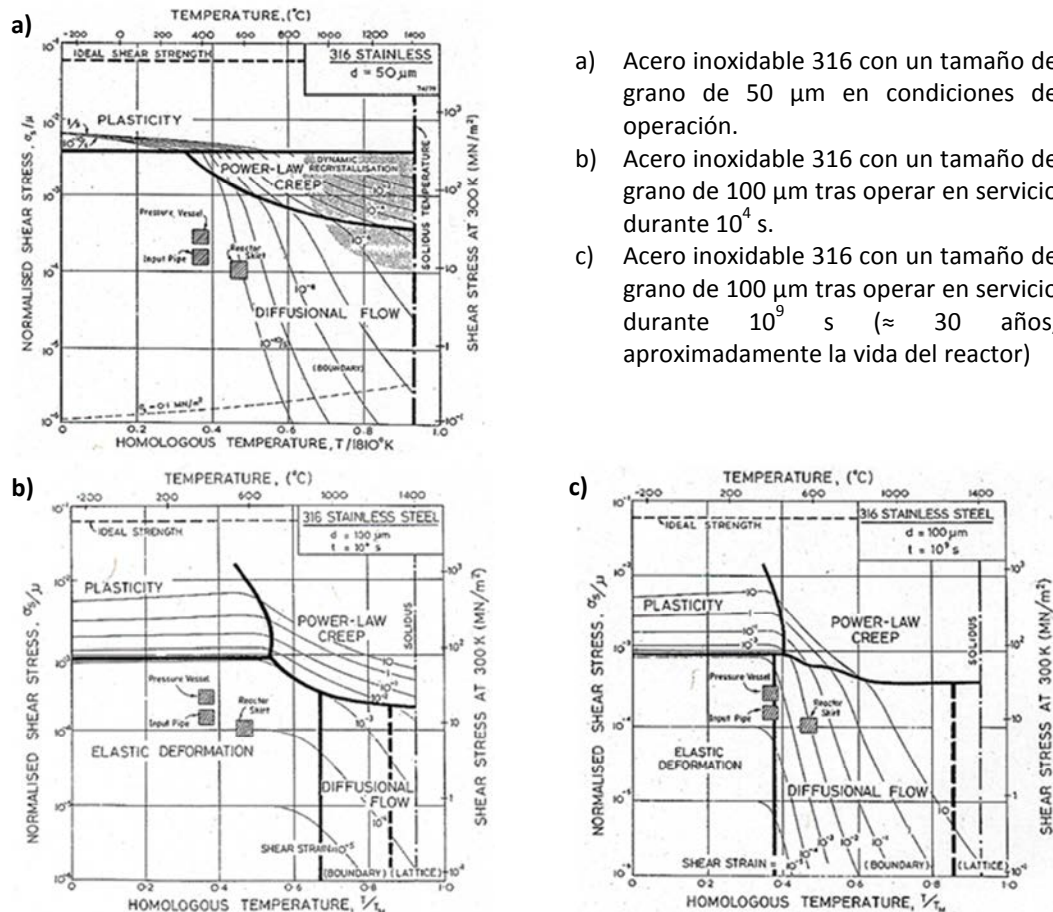


Figura 2.1: Mapas de los mecanismos de deformación por fluencia para aceros inoxidables 316 que muestran las condiciones en servicio de tres componentes de un reactor nuclear.

Características generales deseables que deben tener los materiales estructurales para los nuevos reactores Gen-IV:

- ✓ Excelente estabilidad dimensional a fluencia por altas temperaturas y al hinchamiento por altas dosis de irradiación (*swelling*).
- ✓ Buenas propiedades mecánicas de resistencia, ductilidad, rotura por fluencia y fatiga.
- ✓ Aceptable resistencia al daño por radiación (endurecimiento por irradiación y fragilización) bajo altas dosis de neutrones (10-150 dpa).
- ✓ Alto grado de compatibilidad química entre el material estructural y el refrigerante y medio de espalación consiguiendo una buena resistencia a la corrosión sobre todo ante procesos de *stress-corrosion cracking* (SCC).

Los aceros ferríticos ODS mantienen la buena resistencia al hinchamiento que tienen los aceros FM porque su estructura es también BCC, pero a la vez van incrementar su resistencia a fluencia a temperaturas entre 550-800°C debido a los óxidos que están dispersos en la matriz. Además de estos óxidos (con tamaño entre 10-50 nm) se puede favorecer la formación de nanoclusters (agrupaciones ricas en

Y-Ti-O o Y-Al-O) que reducen de forma efectiva la movilidad de las dislocaciones contribuyendo al endurecimiento y actuando a la vez como sumideros del daño producido por irradiación. La correcta dispersión de los óxidos y la formación de los nanoclusters se favorecen por la utilización de la **molienda mecánica de alta energía**. La molienda mecánica de alta energía posibilita la disolución de los óxidos precursores, en este caso óxido de itrio, y la distribución homogénea de otros elementos de aleación (como aluminio, titanio, wolframio...). Esta técnica permite además obtener un tamaño de grano submicrónico, una alta densidad de dislocaciones y microdeformaciones en la red. La alta deformación de la estructura cristalina, permite mantener un afino de grano incluso después del proceso de consolidación del polvo producido, aun aplicando presión y temperatura simultáneamente. Para asegurar este mínimo tamaño de grano, estos **procesos de consolidación** deben cumplir ciertas características, como la utilización de tiempos cortos de sinterización. Tradicionalmente estas técnicas han sido la extrusión en caliente y la compactación isostática en caliente (HIP), pero en la actualidad se están explorando técnicas más novedosas como el *spark plasma sintering* (SPS) que se caracteriza por emplear un tiempo de sinterización muy corto, minimizando los procesos de difusión y consiguiendo materiales con una densidad similar a la teórica. De esta forma, uniendo las propiedades del polvo obtenido en la molienda mecánica y utilizando unas técnicas de consolidación adecuadas, se van a poder desarrollar **aceros nanoestructurados**.

La elección de los elementos de aleación a la hora de desarrollar los aceros ODS es importante, ya que serán éstos los que también proporcionen al material las propiedades finales requeridas. Los aceros ODS que ya existen en la industria o que se están investigando en la actualidad, contienen entre un 12-20% en peso de cromo y un pequeño porcentaje en titanio (0.3-0.5%) y de óxido de itrio (0.25-0.5%) para poder desarrollar los nanoprecipitados. Algunos de estos aceros contienen aluminio (entre 4.5-5.5% en peso) porque puede formar también nanoclusters de óxidos de Y-Al-O ayudando a inhibir el movimiento de las dislocaciones y a la vez va a poder desarrollar una capa superficial de alúmina, ayudando a aumentar la resistencia a la corrosión.

Otra posibilidad es la adición de wolframio, al ser un elemento altamente efectivo para conseguir un endurecimiento de la matriz de Fe por solución sólida y por prevenir la disolución de He reduciendo así la activación por irradiación. Además, en determinadas concentraciones se segrega junto con el Cr en la frontera de grano asegurando así un grano pequeño y consiguiendo un mayor endurecimiento del material a altas temperaturas.

Gracias a la nanoestructura final de estos materiales y a la combinación de varios elementos de aleación como el Al y el W junto con el Ti y el Y_2O_3 , se puede mejorar la resistencia a altas temperaturas manteniendo una buena resistencia al hinchamiento por irradiación. Además se va a reducir el daño por irradiación que sufre el material expuesto y se va a poder mejorar la resistencia frente a la corrosión.

2.2 OBJETIVOS

El principal objetivo de esta tesis doctoral es desarrollar un acero ferrítico ODS con una microestructura compatible con sus condiciones futuras de trabajo en servicio: resistencia a alta temperatura, baja activación y compatibilidad con metal líquido.

La estrategia que definirá la microestructura final, se basa en introducir modificaciones en el sistema de aleación que favorezca la formación de nano-óxidos y en usar técnicas de consolidación que, además de proporcionar la densificación final, permitan generar la distribución de precipitados y fases adecuadas.

El desarrollo de este tipo de aceros se inicia considerando dos composiciones de polvos prealeados del sistema de aleación Fe-Cr-Al, sobre los que se incorporarán W, Ti e Y_2O_3 .

Una vez ajustadas las composiciones finales, los polvos se consolidan mediante SPS (*spark plasma sintering*) y HIP (*hot isostatic pressure*).

Para alcanzar este objetivo general, se plantean los siguientes objetivos parciales:

1. Optimizar el proceso de molienda mecánica de alta energía para obtener polvos nanoestructurados, a partir de los polvos prealeados de partida, con unas adecuadas características.

El estudio de los principales parámetros cristalográficos, así como de la morfología y del tamaño del polvo, permitirán comprobar la correcta aleación de los elementos introducidos en el sistema de aleación inicial.

2. Obtener el material consolidado con un tamaño de grano mínimo, una buena distribución y composición de los nano-óxidos y totalmente densificado.

3. Analizar la relación entre microestructura y propiedades mecánicas en las distintas aleaciones procesadas. De esta manera, se verificará si se ha conseguido desarrollar correctamente un material nanoestructurado, con el consiguiente endurecimiento por dispersión de óxidos. Caracterizando correctamente la microestructura y entendiendo su influencia en las propiedades finales se podrá estimar la evolución del comportamiento en condiciones de servicio y la temperatura máxima de operación.

En la Figura 2.1 se muestra un esquema que representa el planteamiento de estos objetivos.



Figura 2.1: Esquema de las etapas diseñadas para la consecución de objetivos.

BIBLIOGRAFÍA

1. H.J. Frost and F. Ashby, *Deformation-mechanism maps: the plasticity and creep of metals and ceramics*. 1982: Pergamon Press.

3

MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 ESQUEMA GENERAL DEL PROCESO EXPERIMENTAL	51
3.2 MATERIALES	52
3.3 PROCESADO DE LOS POLVOS DE PARTIDA	53
3.3.1 Parámetros de molienda de alta energía.....	53
3.3.2 Evolución de los polvos durante la molienda.....	56
3.3.3 Desarrollo de las aleaciones propuestas: parámetros de procesado	59
3.3.4 Caracterización de los polvos optimizados procesados por molienda de alta energía	61
3.4 OBTENCIÓN DE LOS MATERIALES CONSOLIDADOS	62
3.5 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES CONSOLIDADOS.....	65
3.5.1 Densidad	65
3.5.2 Caracterización microestructural	66
3.5.3 Propiedades mecánicas	70
BIBLIOGRAFÍA	75

3.1 ESQUEMA GENERAL DEL PROCESO EXPERIMENTAL

El proceso que se ha seguido para el desarrollo de esta investigación queda recogido en el esquema representado en la Figura 3.1. Este proceso experimental incluye desde la elección de composiciones del polvo a desarrollar hasta la evaluación final del material consolidado. Para el desarrollo de cada una de las etapas han sido necesarios distintas técnicas experimentales que se desarrollarán a lo largo del capítulo.

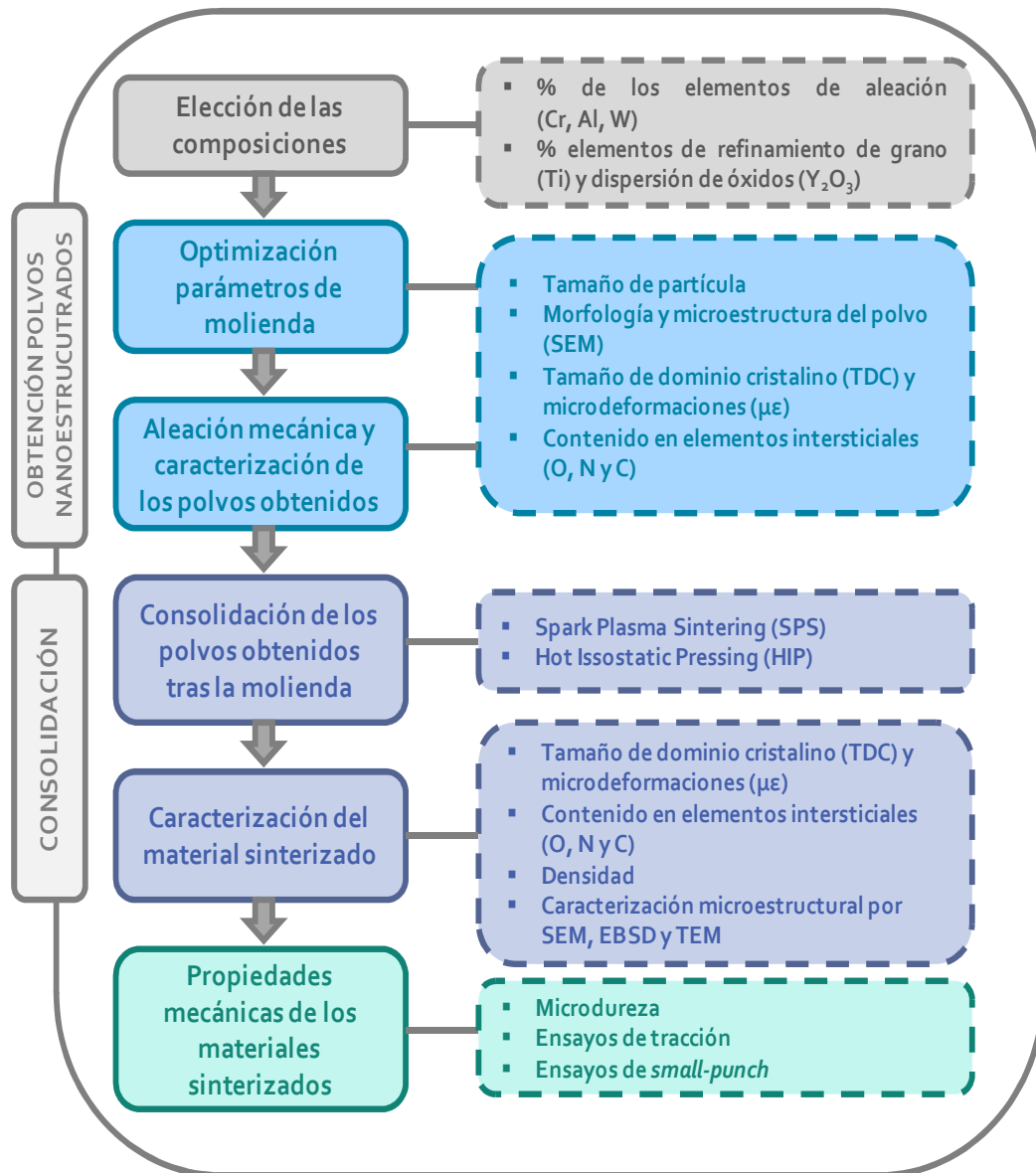


Figura 3.1: Esquema general del proceso experimental.

3.2 MATERIALES

En este trabajo se han desarrollado nuevos aceros tomando como referencia aleaciones comerciales o investigadas anteriormente, con el fin de obtener una mejora de las mismas. Por lo tanto, las aleaciones desarrolladas y estudiadas han sido específicamente fabricadas en, y para este trabajo.

La Tabla 3.1 recoge algunas características de los polvos de partida suministrados. Se han utilizado dos polvos prealeados de acero inoxidable (P1 y P2) con distinto contenido en cromo y en elementos de aleación. Al polvo prealeado P2 se le ha añadido un 3% en peso de wolframio. A ambos polvos prealeados se les ha añadido también titanio y óxido de itrio en cantidades de 0,4% y 0,25%, en peso respectivamente.

Tabla 3.1: Características de fabricación de los polvos de partida utilizados.

Polvo	Características	Composición	Tamaño medio de partícula (μm)
P1	Polvo atomizado en gas. Suministrador: Sandvik Osprey	Fe-20Cr-5Al	16*
P2	Polvo atomizado en gas. Suministrador: Sandvik Osprey	Fe-14Cr-5Al-3W	30*
W	Polvo atomizado en gas. Suministrador: Goodfellow	Wolframio	5
Ti	Polvo atomizado en gas. Suministrador: GfE Gesellschaft für Elektrometallurgie mbH	Titanio	50
Y₂O₃	Polvo atomizado en gas. Suministrador: TJ TECHNOLOGIES & MATERIALS Inc	Oxido de Itrio	7

* Parámetro d_{50} medido con un analizador de partícula mediante difracción laser modelo Mastersizer 2000 de Malvern Instruments.

En la Figura 3.2 se observa la morfología de los polvos suministrados. Estas micrografías nos servirán más adelante para poder evaluar los cambios en la forma y tamaño del polvo tras el proceso de molienda y comprobar si se realiza correctamente la aleación mecánica.

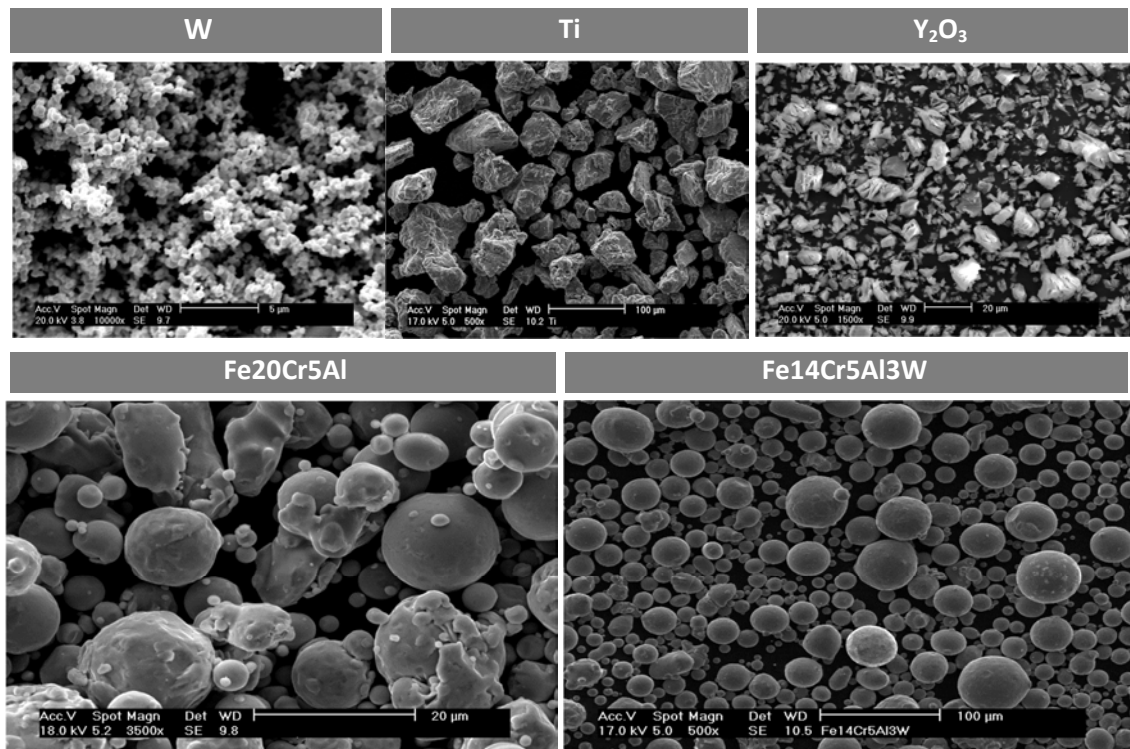


Figura 3.2: Micrografías de los polvos suministrados.

3.3 PROCESADO DE LOS POLVOS DE PARTIDA

3.3.1 Parámetros de molienda de alta energía

La molienda de alta energía es un método de procesamiento de polvos metálicos que está gobernado por muchos factores que determinarán el éxito en la obtención de los materiales a fabricar. Las variables a tener en cuenta en este proceso se pueden ver resumidas en la Figura 3.3.

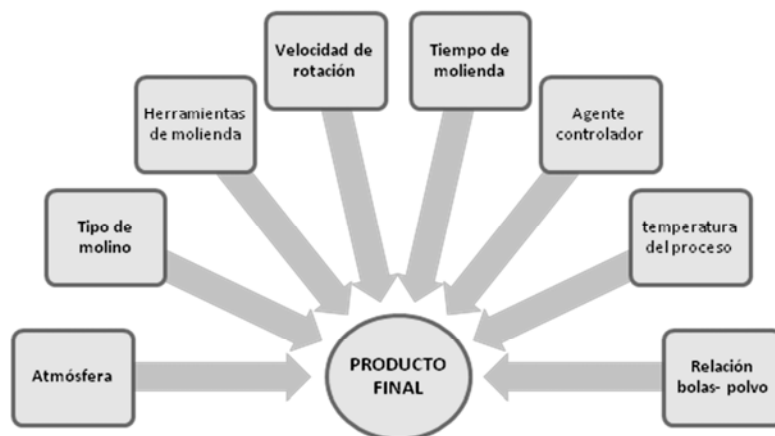


Figura 3.3: Esquema resumen de los principales factores que influyen en un proceso de aleación de alta energía [1].

La optimización del procesamiento de estos materiales, basada en la revisión bibliográfica realizada, se ha centrado en el estudio de los siguientes factores: tipo

de molino, relación bolas-polvo, velocidad de rotación, tiempo de molienda y atmosfera. Los demás factores que intervienen en la molienda se han establecido tal y como aparecen en la bibliografía consultada.

Un parámetro importante es la adición de un agente controlador del proceso (PCA) externo, pero en la producción de aceros ferríticos ODS no es habitual utilizarlo, ya que debido a la composición de las aleaciones de partida, el mecanismo de soldadura en frío va a estar en equilibrio con el mecanismo de fractura. Además, de esta forma, se evita la importante contaminación directa por carbono que se deriva del uso de PCA.

Para evitar la contaminación por las herramientas de molienda (vasijas y cuerpos moledores), todas ellas están fabricadas con algún tipo de acero inoxidable. Por último, la temperatura del proceso es la que se puede alcanzar debido a la constante colisión de las bolas moledoras con el polvo y con la vasija. Para poder realizar una molienda eficiente, el volumen de llenado de la vasija debe oscilar entre el 30-50% del volumen de la misma, factor que hay que tener en cuenta para elegir el diámetro de bolas y cantidad de polvo a moler. Por tanto la **relación bolas-polvo** dependerá también del tamaño de bolas y la cantidad de polvo que se introduzca en la vasija.

De los factores a estudiar, el más determinante es el **tipo de molino**. Dependiendo de éste podremos establecer el resto de condiciones más fácilmente. En este trabajo se han utilizado dos tipos de molino considerados de alta energía: molino planetario y molino de atricción.

El molino planetario recibe su nombre debido al movimiento de sus vasijas de molienda. Este movimiento consiste en la rotación de las vasijas alrededor de su propio eje a la vez que giran sobre un soporte que describe una circunferencia alrededor de un eje central (movimiento planetario). La fuerza centrífuga resultante de la combinación de estos dos movimientos hace que las bolas de molienda choquen contra el muro interior de la vasija y que por impacto entre bolas, polvo y vasija se genere la aleación mecánica. El molino planetario utilizado en esta investigación es de la marca y modelo *Fritsch Pulverisette 7* con dos cuerpos.

El molino de atricción (también denominado *attritor*) se basa en un principio de funcionamiento distinto para conseguir la aleación mecánica. Este tipo de molino tiene un contenedor fijo en cuyo interior se introducen las bolas de molienda. Mediante el movimiento giratorio de un árbol de palas situado en el interior del contenedor, se produce el movimiento del conjunto de polvo y bolas alojadas en

dicho contenedor. Se genera con esto una fuerza centrífuga que supera la fuerza de la gravedad por lo que las bolas se van a poder mover fácilmente dentro del contenedor produciendo el impacto contra el polvo. En este trabajo se ha utilizado un molino *attritor Simoloyer CM01* de tipo horizontal controlado a través del software MALTOZ.

La Tabla 3.2 muestra las diferentes características que existen entre los dos tipos de molinos utilizados en este trabajo, que condicionaran las variables del proceso necesarias en cada caso.

Tabla 3.2: Diferencias entre las características presentes en el molino planetario y en el *attritor* (escala laboratorio).

	MOLINO PLANETARIO	MOLINO ATTRITOR
Tipo de movimiento	Movimiento planetario de rotación y traslación	Movimiento giratorio del árbol de palas
Tamaño de vasija	Máximo de 500 ml	1-2 L
Volumen de producción	Pocos cientos de gramos (50-100 gr)	Hasta varios kilos
Velocidad de rotación	100-800 rpm	200-1800 rpm
Tamaño de bolas	0,1-15 mm	5 mm
Tiempos de molienda	Secuencias	Molienda continua
Refrigeración	No tiene refrigeración	Circuito interno de refrigeración por agua
Atmosfera	Estática (llenado de la vasija cada cierto tiempo de molienda)	Flujo continuo (llenado constante de la vasija durante todo el tiempo de molienda)

En molinos planetarios, normalmente se usan velocidades de rotación medias para conseguir una buena interacción entre los cuerpos moledores y el polvo sin aumentar en exceso la temperatura interna del proceso, ya que estos molinos no tienen sistema de refrigeración. Por esta misma razón, los tiempos de molienda no son en continuo. Normalmente se hacen ciclos de molienda y parada (secuencias) que se repiten hasta alcanzar el tiempo efectivo de molienda que se desea.

En los molinos de atricción, aunque cuentan con un buen sistema de refrigeración, es conveniente disminuir la velocidad de molienda cada cierto tiempo para recuperar los valores normales de temperatura. Esto es que, por ejemplo, si se establece la velocidad real de molienda a 700 rpm, cada cierto tiempo (1 hora) se tendrá que moler a 200 rpm (durante 8 minutos) y después volver a subir esta velocidad, hasta conseguir el tiempo de molienda real deseado.

Debido al diseño del equipo y a su funcionamiento, en los molinos de atricción se consigue un control de la atmosfera mucho más efectivo que en los molinos planetarios. La introducción del gas protector (Ar) se realiza durante todo el

proceso en continuo, por lo que existe un flujo constante de gas en el interior de la vasija. Además, estos molinos permiten la extracción del polvo molido a través de una columna de extracción que tiene un frasco recolector de polvo. A la columna de extracción y al frasco recolector se les hace vacío con una bomba y luego se llenan de gas protector. De esta forma se asegura que el polvo durante su extracción no está en contacto con el aire del ambiente pero si con el gas protector.

Hay que mencionar que la extracción final del polvo de las vasijas del molino planetario y del frasco recolector del molino de atricción a otros recipientes para su posterior manipulación, se realizó en una campana protectora portátil a la que previamente se le realizó el vacío y después se llenó con el gas protector. Con esto se intenta minimizar el contacto que tendrá el polvo molido con el ambiente, hasta que sea inevitable por su manipulación a la hora de realizar los ensayos necesarios.

3.3.2 Evolución de los polvos durante la molienda

La elección final del tiempo de molienda se realiza gracias al estudio de la evolución de los polvos durante este proceso. Una vez seleccionada la velocidad de molienda se determinará el tiempo óptimo de molienda estudiando determinadas propiedades cada cierto tiempo de molienda hasta alcanzar el estado de aleación mecánica que cumple con las características requeridas.

Las propiedades y las técnicas necesarias para saber si el proceso de molienda está siendo efectivo, se detallan a continuación.

I. Distribución de tamaño de partícula por difracción láser

Conocer la evolución del tamaño de partícula a lo largo de un proceso de molienda es importante para saber qué mecanismos (deformación, soldadura en frío o fractura) son predominantes en cada estadio del proceso. Así, por ejemplo, si se tiene una distribución con tamaño de partícula muy grande puede ser que estemos en el estadio donde predomina la soldadura en frío o la deformación plástica. Esto indica que si dejamos más tiempo la molienda, en el estadio siguiente podrá predominar la fractura y tendremos una distribución de tamaño menor.

El tamaño de partícula se ha medido utilizando un analizador modelo *Mastersizer 2000* de *Malvern Instruments* con unidad de dispersión en húmedo *Hydro SM* (también de *Malvern Instruments*) utilizando agua como dispersante. Este equipo mide el tamaño de partícula mediante el método de difracción láser [2] que utiliza el principio físico de la dispersión de las ondas electromagnéticas. Las partículas

expuestas al rayo láser desvían la luz con un ángulo fijo que va a depender del diámetro de las partículas. A través del software del equipo, se obtiene finalmente una distribución del tamaño de partículas en función del volumen.

II. Morfología y microestructura de las partículas mediante microscopia electrónica de barrido

Para poder observar la evolución de la morfología se realizó el análisis con polvo suelto adherido a una cinta de grafito. Con esto se pudo observar la distinta forma que tiene el polvo molido a distintos tiempos y los mecanismos de deformación y soldadura que ocurren a lo largo de todo el proceso. La microestructura del polvo se ha estudiado haciendo una preparación metalográfica convencional (desbaste y pulido) sobre polvo embutido en resina conductora.

Para este estudio se ha utilizado un microscopio electrónico de barrido *Philips XL-30* con filamento de wolframio provisto de un detector *EDAX DX-4*, que permite el análisis semicuantitativo de la composición del material. El potencial utilizado para el análisis se ha mantenido siempre dentro del rango 15-20 kV.

III. Difracción de rayos X (DRX). Tamaño de dominio cristalino y microdeformaciones

El tamaño de dominio cristalino (TDC) definido como la región del cristal de orden coherente, análoga a la de un monocristal, y las microdeformaciones ($\mu\epsilon$) las cuáles son distorsiones de las posiciones reticulares que aumentan el estado tensional de la red, son dos parámetros cristalográficos sensibles a los cambios estructurales que se producen durante la aleación mecánica producida por molienda de alta energía. Por lo tanto también van a servir como indicadores para saber si se ha producido una evolución positiva en la aleación entre los polvos de partida [3].

En un proceso de molienda de alta energía, el TDC disminuye y el valor de las microdeformaciones aumenta a medida que progresa el tiempo de aleación. Al variar estos dos parámetros, varían también la anchura y altura de los picos de difracción de la red principal (en este caso la del Fe) produciendo un ensanchamiento y una disminución de intensidad en los picos de difracción. La cuantificación del TDC y $\mu\epsilon$ a distintos tiempos ayuda a ver el progreso de la aleación mecánica

Para poder obtener estos dos parámetros cristalográficos se utilizó un difractómetro *Philips X'Pert*, que trabaja con una longitud de onda fija utilizando como haz de rayos X el correspondiente a la radiación $K\alpha$ del Cu ($\lambda = 1.542 \text{ \AA}$). El

tubo generador de rayos X utiliza anticátodo de Cu y filamento de W excitado con una corriente de 40 mA. El voltaje de aceleración de los electrones es de 40 kV. Los difractogramas se registraron con un paso de 0,02° y un tiempo de paso de 2,4 s para ángulos 2θ entre 35° y 90°. Para la adquisición de datos se utilizó el software *HighScore*. Para la identificación de fases se compararon al menos, los tres picos más intensos con los máximos recogidos en las fichas del Fe 01-08501410, del W 00-004-0806 y de otros compuestos (Ti_xW_{1-x}, Fe₂W y Fe₄Y) cuyas fichas son 00-049-1440, 00-003-0920 y 00-015-0192.

Para el análisis cualitativo de los difractogramas y obtención de los valores del TDC y με, se usó el método de Scherrer mediante un calculador que tiene el propio software que registra los datos. Este método usa la fórmula de Scherrer (Ecuación 3.1).

$$\beta = \frac{k \times \lambda_{\alpha 1}}{L \times \cos \theta} \quad \text{Ecuación 3.1}$$

Donde k es el factor de forma de valor 0,9 [4]; β el valor de la anchura a media altura de la muestra y L es el tamaño de dominio cristalino.

El valor de la anchura a media altura se corresponde con β_{muestra}. Su cálculo se realiza restando al valor de la anchura a media altura experimental (β_{experimental}) obtenido a través del software X'Pert Data Viewer 1.2d y el aporte al ancho del pico debido a las aberraciones instrumentales (β_{instrumental}). Tal como se ve en la Ecuación 3.2.

$$\beta_{muestra} = \beta_{experimental} - \beta_{instrumental} \quad \text{Ecuación 3.2}$$

Para determinar β_{instrumental} se calibró el equipo de difracción a partir del análisis de un patrón de Si altamente cristalino.

IV. Análisis químico. Contenido en elementos intersticiales

El contenido de elementos intersticiales en los polvos metálicos es importante, ya que elementos como el oxígeno, nitrógeno y carbono pueden producir en el material, después de su proceso de consolidación, porosidad residual o la formación de fases indeseadas como nitruros o carburos. Esto puede afectar a las propiedades finales del material y como consecuencia, a su comportamiento en servicio. Durante un proceso de molienda de alta energía, la superficie del polvo va a ser muy reactiva por lo que podrá captar con mayor facilidad estos elementos. Debido a esto, debe existir un exhaustivo control de la atmosfera durante todo el proceso de molienda, extracción y almacenamiento.

Para el análisis del contenido de oxígeno y nitrógeno se utilizó un equipo modelo *TC-500* de *LECO*. La muestra previamente pesada se coloca en un crisol de grafito y es fundida para poder liberar el oxígeno y el nitrógeno. El oxígeno se combina con el carbono del crisol para formar monóxido de carbono (CO) y más tarde dióxido de carbono (CO₂). El nitrógeno presente en la muestra se libera como nitrógeno molecular. Estos gases son arrastrados por un gas inerte (He) hasta una celda de infrarrojos para medir el oxígeno en forma de CO y CO₂ y a través de una celda de conductividad térmica para determinar el nitrógeno.

El equipo utilizado para medir la cantidad de carbono fue un analizador *CS-200* de *LECO*. En este equipo la muestra pesada se introduce en un crisol de alúmina donde posteriormente es también fundida en un horno de inducción. Para poder alcanzar correctamente la combustión de la muestra es necesario añadir una pequeña cantidad de un acelerador (llamado *Lecocel II*) que suministra el fabricante del equipo. El carbono resultante de la combustión reacciona con una corriente de oxígeno para formar CO. El oxígeno actúa como gas de arrastre llevándose el CO hasta el transformador catalítico, para poder medir finalmente, a través de una celda de infrarrojos, el CO₂ generado.

El análisis químico de estos elementos se realizó durante distintos tiempos de molienda para comprobar si durante el proceso se producía una alta contaminación del polvo. Cuando se alcanzó el tiempo óptimo de molienda se volvieron a medir para registrar el contenido de estos elementos en el polvo molido y así comparar luego con los valores de los mismos tras el proceso de consolidación.

Se van a mostrar tres tipos de valores distintos para el contenido en oxígeno:

- El porcentaje de oxígeno medido por el equipo.
- El exceso de oxígeno (Ex. O) definido como el %O de la muestra medida al que se le resta el %O que aporta la Y₂O₃. Este parámetro nos indica el contenido real de oxígeno que tiene el polvo después de la molienda sin contar la contribución de la Y₂O₃.
- El exceso de oxígeno' (Ex.O'), al cual se le va a restar al Ex.O el %O que tiene el prealeado del que se parte, para que así, se pueda saber que contaminación de oxígeno se adquiere durante el proceso de molienda.

3.3.3 Desarrollo de las aleaciones propuestas: parámetros de procesado

Todas estas técnicas de caracterización se aplicaron, en primer lugar, a un estudio realizado durante una molienda en el molino planetario solamente para las aleaciones con un contenido en Cr del 20% en peso. Tabla 3.3 muestra estas

aleaciones y los tiempos de parada de la molienda para realizar el estudio de la evolución de la aleación mecánica con el tiempo de molienda.

Tabla 3.3: Aleaciones estudiadas con molino planetario.

Composición de la aleación molida (%peso)	Nomenclatura	Tiempos de parada (h)
Fe20Cr5Al+3W+0.25 Y ₂ O ₃	P-Al-20	1-8-24-32 y 48
Fe20Cr5Al+3W+0.4Ti+0.25 Y ₂ O ₃	P-Al-20T	1-8-24-32 y 48

En las paradas de control se extrajeron aproximadamente 2g de polvo y 5 bolas (para mantener la relación bolas:peso). A cada muestra extraída se le realizaron todos los ensayos descritos anteriormente hasta que se comprobó que, a las 48h ya se tenían unas características de aleación de acuerdo con los requerimientos necesarios de tamaño de dominio cristalino y microdeformaciones. Se realizó también el mismo procedimiento con la aleación Al-20T con el fin de evaluar si la presencia de Ti afecta a la evolución de la aleación mecánica.

Las aleaciones (esta vez para las aleaciones con un contenido en Cr del 14%) y los tiempos de paradas estudiados con el molino attritor también se recogen en la Tabla 3.4. Cada extracción de polvo se realizó a través de una columna de extracción para intentar minimizar la contaminación por contacto con el aire.

Tabla 3.4: Aleaciones estudiadas con molino attritor.

Composición de la aleación molida (%peso)	Nomenclatura	Tiempos de parada (h)
Fe14Cr5Al3W+0.25 Y ₂ O ₃	A-Al-14	50-100-150 y 200
Fe14Cr5Al3W +0.4Ti+0.25 Y ₂ O ₃	A-Al-14T	15-30-50 y 100

Tras tener en cuenta todos los resultados obtenidos tras el estudio de caracterización realizado con las aleaciones y parámetros arriba mencionados, además de la bibliografía consultada y la experiencia previa del grupo investigador, se establecieron finalmente una serie de parámetros experimentales para la realización de la aleación mecánica de los aceros ferríticos ODS desarrollados en este trabajo de investigación. La Tabla 3.5 y la Tabla 3.6 muestran respectivamente un resumen de los parámetros utilizados para el molino planetario (MP) y el molino de atrición (MA).

Tabla 3.5: Parámetros de molienda utilizados en el molino planetario.

Tipo de molino	Planetario de dos cuerpos
Vasija de molienda	Vasija de acero inoxidable 316L, con una capacidad de 250 ml
Cuerpos moleadores	Bolas de 10 mm de diámetro de acero inoxidable 316L
Relación bolas:polvo	10:1
Cantidad de polvo procesada	50 g/vasija (MP)
Velocidad de molienda	300 rpm
Rutina de molienda	15 min de molienda efectiva, 20 min de parada
Tiempo de molienda	optimizado experimentalmente (hasta 48 h)
Atmósfera de molienda	Argón 99.999% pureza (estática)

La ventaja de utilizar un molino planetario de dos cuerpos (dos vasijas) es que una de las vasijas se utiliza como vasija de control. Esta vasija se abre y de ella se extrae polvo cada cierto tiempo de molienda para poder ver la evolución de los parámetros cristalográficos y del tamaño de partícula con respecto a dicho tiempo. La segunda vasija queda entonces intacta hasta alcanzar el tiempo final de molienda deseado. Del polvo que se obtiene de esta vasija se podrá medir el contenido en elementos intersticiales que se han captado durante el proceso real de molienda y no debido a la contaminación que se adquiere al abrir y cerrar la vasija de control.

Tabla 3.6: Parámetros de molienda utilizados en el molino de atrición.

Tipo de molino	Attritor horizontal
Vasija de molienda	Vasija de acero inoxidable, con una capacidad de 2 l
Cuerpos molidores	Bolas de 5 mm de diámetro de acero inoxidable 316L
Relación bolas:polvo	15:1
Cantidad de polvo procesada	150 g/MA1 y 180g/MA2
Velocidad de molienda	900 rpm (MA1) y 700 rpm (MA2)
Rutina de molienda	1 h de molienda efectiva a 900/700 rpm, 8 min a 200 rpm
Tiempo de molienda	optimizado experimentalmente (hasta 30h (M1) y 60h (M2))
Atmósfera de molienda	Argón 99.999% pureza (dinámica y purga con vacío previo)

Como se puede ver en la Tabla 3.6, se realizaron dos moliendas con el molino de atrición (MA1 y MA2) con parámetros distintos de velocidad de rotación y tiempo de molienda. El cambio de estos parámetros entre una molienda y otra se debió a que cuando se realizó la MA1, las palas del molino estaban nuevas y la molienda fue más energética que cuando se procedió a realizar la MA2. Para poder intentar reproducir la misma energía de colisión en ambas moliendas, se decidió disminuir la velocidad de rotación de las palas y aumentar el tiempo de molienda en MA2.

3.3.4 Caracterización de los polvos optimizados procesados por molienda de alta energía

Una vez realizado el estudio de los polvos durante la molienda y establecido el tiempo óptimo para cada molino se procedió a realizar una molienda optimizada de las aleaciones elegidas para el desarrollo de los aceros ferríticos ODS.

Como ya se ha comentado, del molino planetario se obtiene poca producción de polvos molidos, la cual no es suficiente para luego sinterizarlos y obtener piezas que permitan evaluar las propiedades mecánicas. Por lo tanto, solo los polvos molidos mediante molino attritor son los que se consolidaron posteriormente, una vez comprobado que tenían las características adecuadas. Las composiciones de las aleaciones finales molidas para su posterior consolidación se muestran en la Tabla 3.7.

Tabla 3.7: Composición y nomenclatura de las aleaciones finales obtenidas tras la molienda de alta energía con molino attritor.

Composición de la aleación obtenida (% en peso)	Nomenclatura
Fe20Cr5Al+3W+0.25 Y ₂ O ₃	20-Al-ODS
Fe20Cr5Al+3W+0.4Ti+0.25 Y ₂ O ₃	20-Al-ODS-Ti
Fe14Cr5Al3W+0.25 Y ₂ O ₃	14-Al-ODS
Fe14Cr5Al3W +0.4Ti+0.25 Y ₂ O ₃	14-Al-ODS-Ti

Los polvos aleados que se obtuvieron fueron caracterizados en función de la distribución de tamaño de partícula, de la morfología de sus partículas, tamaño de dominio cristalino y microdeformaciones alcanzados tras la molienda de alta energía y su contenido en elementos intersticiales una vez terminado todo el proceso de molienda. Para realizar estos ensayos se utilizaron las técnicas descritas en el apartado anterior.

Como técnica adicional a las anteriores, se utilizó la microscopia electrónica de transmisión (siglas TEM en inglés) para la caracterización del polvo molido denominado **20-Al-ODS-Ti**. Esta caracterización se realizó con el fin de comprobar el grado de aleación alcanzado cuando el W se añade de forma elemental de forma elemental al polvo prealeado P1. Para esto, el polvo fue embutido en una resina especial y posteriormente cortado en láminas con un espesor adecuado a la microscopia de transmisión. La inspección del polvo se hizo un microscopio de transmisión modelo *JEOL JEM 3000F*, con un voltaje de aceleración de 300kV. Se realizó en modo STEM (*scanning transmission electron microscopy*) con un detector HAADF (*high angle annular dark field*) para adquirir la imagen de contraste Z y poder estudiar la distribución del W, ya que este detector diferencia los elementos en función de su peso atómico y aquellos que son más pesados se van a localizar fácilmente porque producirán un mayor contraste.

3.4 OBTENCIÓN DE LOS MATERIALES CONSOLIDADOS

La elección de la técnica de consolidación para conseguir materiales nanoestructurados como los aceros ODS, es muy importante ya que se debe asegurar que el crecimiento de grano sea lo menor posible durante el proceso. De lo contrario se pueden perder todas las características estructurales conseguidas durante la molienda de alta energía.

I. Spark Plasma Sintering (SPS)

El *spark plasma sintering* es un proceso relativamente novedoso, aún en desarrollo, para poder llevar a cabo la consolidación de diferentes tipos de materiales que no se pueden compactar por métodos convencionales de pulvimetalurgia. La principal

ventaja de esta técnica es que es altamente termo eficiente, es decir, permite obtener materiales prácticamente densos en tiempos de sinterización extraordinariamente cortos (menores de 10 minutos), minimizando el crecimiento de grano y pudiendo obtener materiales con mejores propiedades mecánicas.

La consolidación por SPS de los polvos molidos se llevó a cabo con un equipo *FCT-HP D 250/1* de la compañía *FCT Systeme GmbH* en el *Fraunhofer Institute for Manufacturing Technology and Advanced Materials IFAM* (Dresden, Alemania). Se utilizó una lámina de wolframio de 0,05 mm de espesor entre el polvo y la matriz de grafito con el fin de minimizar la contaminación que se puede producir por la difusión del carbono durante el proceso de consolidación. La sinterización se realizó en vacío, con una velocidad de calentamiento de 100°C/min hasta una temperatura máxima de entre 1150°C y 1200°C, aplicando una presión de 64 MPa. Estos parámetros se mantuvieron entre 15 s a 1 min y después se realizó el enfriamiento libre dentro de la matriz de grafito. El tiempo total de duración del proceso de SPS fue aproximadamente de 35 min.

Se consolidaron cuatro discos de cada aleación ODS y de cada prealeado para poder considerarlo como referencia. Las dimensiones de los discos fueron 20 mm de diámetro y 5 mm de altura. Los parámetros finales de los discos obtenidos se muestran en la Tabla 3.8.

Tabla 3.8: Parámetros de sinterización de temperatura-tiempo utilizados en el SPS.

Aleación	Temperatura (°C)	Tiempo (s)
P1	1150	30
20-Al-ODS	1150	60
	1200	15
20-Al-ODS-Ti	1200	60
	1200	15
P2	1150	30
14-Al-ODS	1200	15
14-Al-ODS-Ti	1200	15

II. Hot Isostatic Pressing (HIP)

La consolidación de polvos mediante la técnica de *hot isostatic pressing* es muy habitual cuando se quieren obtener materiales con una densidad del 100%. Debido a la aplicación que tienen los aceros ODS, ésta es la técnica más habitual para su consolidación por lo que también se utilizó esta técnica para comparar con los resultados alcanzados por SPS.

El proceso HIP combina a la vez la presión y temperatura en la consolidación de muestras en polvo o de piezas con porosidad cerrada. Partiendo del polvo, se debe

primero encapsular antes de realizar el proceso de HIP. El encapsulado se realiza introduciendo el polvo en un molde de Fe dulce (cápsula o lata) aprovechando su ductilidad. Después de rellenar la cápsula, se desgasifica y se sella antes de introducirla en el horno (Figura 3.4). Las dimensiones de la cápsula utilizada en este trabajo fueron de 37,5 mm de diámetro interno con una pared de espesor de 1,5 mm y una altura de 50mm. El encapsulado se realizó por soldadura de haz de electrones en bajo vacío.

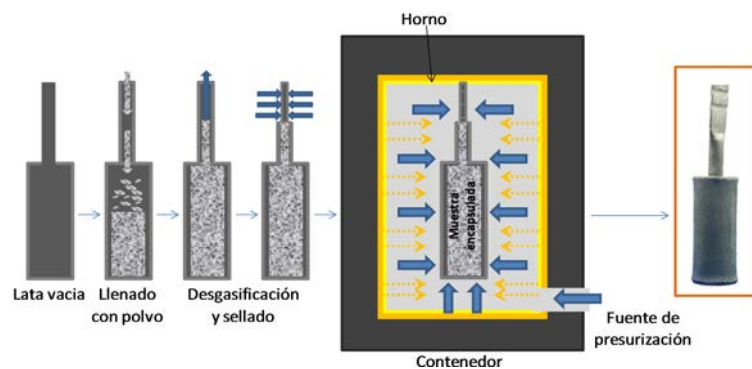


Figura 3.4: Esquema del proceso de HIP

El equipo utilizado fue un equipo *EPSI* de la compañía *Forschungszentrum Jülich GmbH* de *Jülich* en Alemania, cuya dimensión de la zona caliente es de 150 mm de diámetro y 400 mm de altura, pudiendo alcanzar temperatura y presión máxima de 2000 °C y 350 MPa respectivamente.

El ciclo térmico y de presión utilizado para realizar la sinterización de las muestras fue el que se muestra en la Figura 3.5. Estas condiciones (1150°C/200 MPa durante 4h) fueron establecidas a través de un estudio bibliográfico realizado sobre trabajos de consolidación para aceros ODS [5-9] y siempre con el objetivo de alcanzar un material 100% denso.

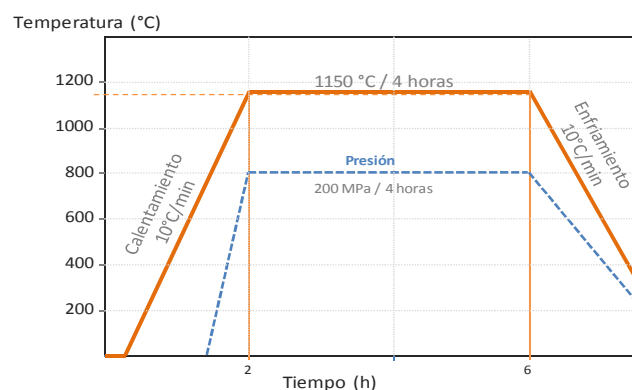


Figura 3.5: Esquema del ciclo térmico y de la variación de presión durante la etapa de compactación isostática en caliente.

Los polvos que se utilizaron para la consolidación a través de HIP son los denominados MA2 en la Tabla 3.6. Para cada aleación, esta vez se realizaron dos moliendas de 180 g cada una (700 rpm/ 60h). En este caso se introdujo mayor cantidad de polvo por molienda porque se requería una gran cantidad de material para llenar la cápsula del tamaño elegido, y obtener así un gran volumen de material consolidado, después de la mecanización necesaria para eliminar la cápsula. Las dimensiones finales de las piezas tras la mecanización fueron de 25 mm de diámetro y 35 mm de altura.

3.5 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES CONSOLIDADOS

Una vez consolidados los materiales, se caracterizaron mediante algunas de las técnicas mencionadas en la caracterización del polvo. Se calcularon el TDC y las $\mu\epsilon$ (mediante difracción de rayos X) de las piezas sinterizadas para ver como varían tras someter el polvo a un tratamiento térmico. Además se midió el contenido de elementos intersticiales para poder evaluar la contaminación que aporta el método de consolidación. Aparte de estas técnicas se utilizaron las técnicas de caracterización microestructural y caracterización mecánica que se detallan a continuación.

3.5.1 Densidad

La densidad de los materiales consolidados se determinó utilizando un picnómetro de helio [10] modelo *AccuPuc 1330* de *Micromeritics*. El método se basa en la Ley de Boyle-Mariotte aplicada al comportamiento de gases ideales (como el helio) para determinar el volumen exacto que ocupa la muestra y por tanto su densidad, ya que se conoce también con exactitud la masa de la misma. Esta técnica es adecuada para conocer la densidad real de piezas que solo tienen porosidad cerrada, de lo contrario el helio puede penetrar en la porosidad abierta y no la tiene en cuenta en el cálculo del volumen. Por lo tanto se puede calcular el porcentaje de porosidad cerrada a partir de la medida de la densidad dada por el picnómetro (Ecuación 3.3):

$$P_{cerrada}(\%) = 100 - \left(\frac{\rho_{picnómetro}}{\rho_{teórica}} \cdot 100 \right) \quad \text{Ecuación 3.3}$$

donde el valor de *densidad teórica* ($\rho_{teórica}$) se calcula a partir de la regla de las mezclas.

La densidad relativa ($\rho_{relativa}$) de las muestras se obtiene por tanto mediante la Ecuación 3.4:

$$\rho_{relativa}(\%) = \frac{\rho_{picnómetro}}{\rho_{teórica}} \cdot 100 \quad \text{Ecuación 3.4}$$

3.5.2 Caracterización microestructural

Los materiales desarrollados en este trabajo requieren de una minuciosa caracterización microestructural minuciosa para poder entender posteriormente las propiedades finales que alcanzan. A continuación se detallan las técnicas utilizadas para la caracterización de las piezas consolidadas.

I. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El examen de las muestras sinterizadas a través de microscopia electrónica se realizó con el mismo equipo con el que se hizo la caracterización de los polvos de molienda (apartado 3.3.2, II). Para poder observar bien las muestras se tuvieron que preparar sus superficies siguiendo el método metalográfico convencional de desbaste y pulido, previa embutición (en resina conductora) de la muestra para facilitar su manipulación. Después de esta preparación superficial, las muestras se atacaron químicamente para intentar revelar su microestructura. El ataque utilizado fue una mezcla de 50 ml de H_2O + 15 ml de HCl + 2.5 g $FeCl_3$, sumergiendo la muestra durante 30s en esta disolución. En otras ocasiones es suficiente preparar la superficie de la muestra a inspeccionar tras un pulido final en solución de sílice coloidal de 0.05 μm ya que, esta solución ataca ligeramente la muestra y revela los bordes de grano.

II. Electron backscattering diffraction (EBSD)

La técnica de difracción de electrones retrodispersados (EBSD) es muy utilizada en la caracterización de materiales debido a su gran versatilidad. A través de la captura de los patrones de difracción, se puede determinar la orientación cristalográfica o textura de los materiales, identificar sus fases (patrones de Kikuchi) o ver la distribución del tamaño de grano y su morfología [11]. En este trabajo se ha utilizado esta técnica sobre todo para ver el tamaño de grano de las aleaciones consolidadas y comprobar si tienen una orientación cristalográfica preferente o textura. La preparación de las muestras es más rigurosa que para la inspección mediante SEM. En este caso, todas las muestras fueron preparadas utilizando una solución de sílice coloidal para el pulido final.

Para poder capturar los patrones de difracción, el haz incidente del microscopio electrónico de barrido debe incidir sobre los planos cristalográficos satisfaciendo la Ley de Bragg. A través de un detector de difracción de electrones retrodispersados (cámara EBSD) se capta la difracción del haz de los planos difractados y se genera el patrón de difracción. En estas condiciones los haces difractados originan un patrón que consiste en pares de líneas paralelas que se cruzan en varios puntos. Cada par

de líneas, conocidas como “bandas de Kikuchi”, representa un plano en el cristal y su espaciamiento es inversamente proporcional al espaciado interplanar. La intersección de las bandas de Kikuchi corresponde a una dirección cristalográfica en particular (Figura 3.6). A partir de un patrón de bandas de Kikuchi originado en un punto de la muestra por el haz de electrones, es posible obtener el ángulo entre planos, el eje de zona específico del sistema y el parámetro de red del cristal. Pero para obtener un buen patrón de difracción la muestra tiene que estar muy bien preparada y esto es, en ocasiones, la mayor dificultad de esta técnica. Si la muestra produce un buen patrón de difracción, se podrá determinar la orientación de los granos de la muestra a través de la identificación e indexación de las bandas de Kikuchi.

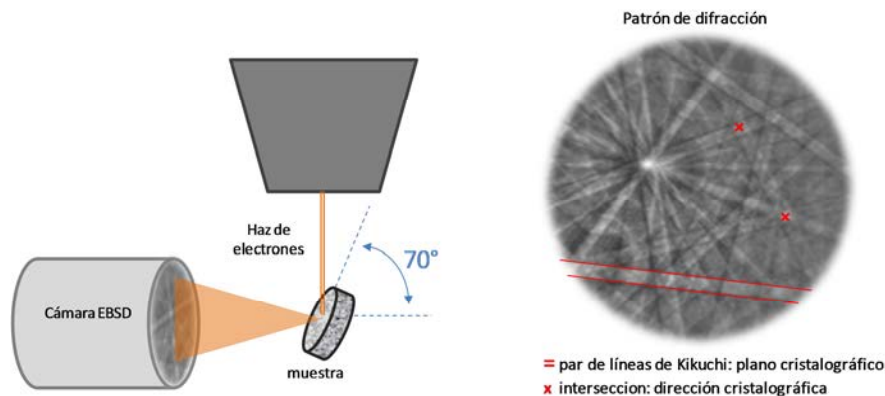


Figura 3.6: Esquema de la detección del haz de electrones retrodispersados y patrón de difracción generado.

Mediante esta técnica se pueden obtener multitud de mapas e información que ayuda a caracterizar el material. Los mapas se obtienen a través del software *Orientation Image Microscopy (OIMTM) Data Analysis* y para analizar la información que se obtiene de los mapas primero hay que entender algunos aspectos del funcionamiento del software [12]:

La definición de grano para el software OIM, difiere ligeramente de la definición dada en metalografía convencional. En OIM dos puntos (o *pixels*) escaneados vecinos pertenecen a un mismo grano si la misorientación entre ellos (diferencia de orientación entre dos dominios cristalinos) es menor que un valor establecido por el usuario del software (tolerancia de ángulo de grano). Para cada punto escaneado, se comprueba si el punto vecino y él tienen este valor de tolerancia de ángulo o no. Si es así, se comprueba otro punto vecino y se ve su tolerancia y así sucesivamente. Un ejemplo de esto se observa en la Figura 3.7. Cada hexágono representa un punto escaneado o pixel y tendrá una orientación igual o distinta a su punto vecino. En el esquema de la izquierda, la tolerancia de ángulo determinada por el usuario es de 1° y como resultado se tienen cuatro granos. Sin embargo cuando se aumenta la misorientación, se van a ver tres granos en la misma zona escaneada, como muestra el esquema de la derecha.

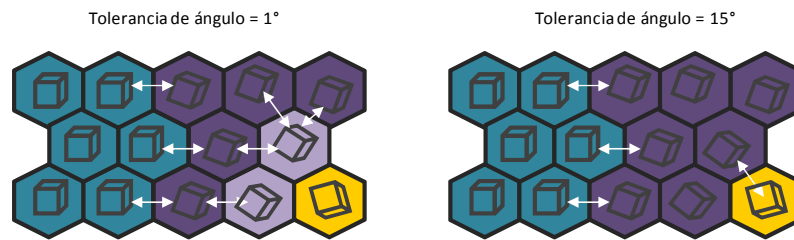


Figura 3.7: Representación esquemática del concepto de “tolerancia de ángulo” de grano en el software OIM.

El primer ejemplo representa bordes de grano de bajo ángulo (*low-angle grain boundaries*) que es cuando la tolerancia de ángulo es <15 . Los granos que tienen esta baja misorientación pertenecen normalmente a un conjunto de dislocaciones de la red. Existen también los bordes de grano de alto ángulo (*high-angle grain boundaries*) donde la misorientación es mayor con una tolerancia de ángulo $>10^\circ$ y viene representado por el esquema de la derecha.

Para poder ver la misorientación de los bordes de grano, se puede generar el mapa denominado *Image Quality* (IQ) donde están sobrepuestos los bordes de grano de bajo ángulo y los de alto ángulo con diferentes colores y tolerancia de ángulo. Con estos mapas se pueden observar qué bordes de grano se consideran dislocaciones o no. En este trabajo se han hecho mapas IQ con variaciones de tolerancia de ángulo de grano de $1-5^\circ$, $5-15^\circ$ y $>15^\circ$.

Otra consideración a tener en cuenta para definir un grano con esta técnica, es el mínimo de puntos requeridos para formar un grano, el cuál es también establecido por el usuario (mínimo tamaño de grano). En la Figura 3.8 se representa el concepto de mínimo tamaño de grano.

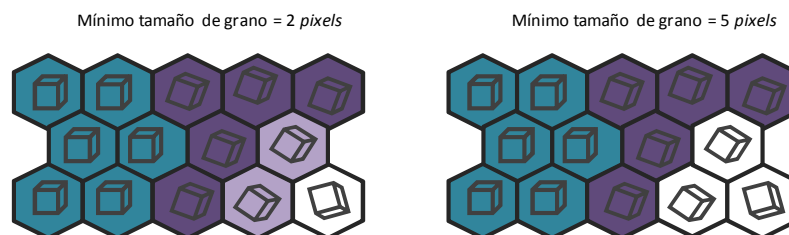


Figura 3.8: Representación esquemática del concepto de “mínimo tamaño de grano” el software OIM.

En el primer esquema de la figura donde el mínimo tamaño de grano está determinado en 2 pixels , un grano estará formado por al menos dos puntos o más que tengan la misma orientación cristalográfica. Por eso solo se observan tres granos (los coloreados) y un punto (hexágono blanco) que no forma parte de ningún grano. En el esquema de la derecha se observan solo dos granos porque se

ha aumentado el mínimo tamaño de grano a 5 *pixels*. Los puntos que no cumplen el mínimo tamaño de grano definido por el usuario se ven de color blanco en los mapas creados.

La mejor forma de ver como los puntos son agrupados en granos es generando lo denominado en el software *Unique Grain Color Map* (UGC). En este mapa, cada grano tiene asignado un color. Los colores no denotan orientación, los granos son simplemente coloreados para distinguirlos de sus granos vecinos. El mínimo tamaño de grano determinado para realizar estos mapas UGC ha sido de 2 *pixels*. Se realizó entonces mapas UGC con un mínimo tamaño de grano de 2 y una tolerancia de grano de 5° y también con una tolerancia de grano de 15° para ver cual se ajusta más a las características de los materiales desarrollados.

Por último, no todo los *pixels* analizados son indexados. Como se ha visto en el apartado anterior, si un pixel no forma parte de una grano aparece en blanco en el mapa, pero hay más *pixels* que pueden aparecer en blanco debido a diversas causas. Una de ellas puede ser debido a que en el material hay más de una fase cristalina pero el usuario solo ha definido una de ellas a la hora de indexar las bandas de Kikuchi. Esto puede ocurrir en un material con matriz ferrita y que tenga inclusiones o precipitados que forman algún tipo de carburo. En los mapas que muestran la orientación cristalográfica de la muestra (*Inverse Pole Figure* o IPF) donde cada color determina una orientación cristalográfica, estos puntos no indexados por tener distinta fase a la matriz, aparecen con multitud de puntos de colores en vez de color blanco. El software OIM permite realizar una limpieza (*Dilation clean up method*) de estos puntos no indexados y de los bordes de grano. Este método modifica las orientaciones de los puntos que no pertenecen a ningún grano asignándoles la orientación de algún punto vecino. Lo conveniente para realizar esta limpieza es hacer solo una iteración de limpieza porque si se realizan muchas, finalmente se obtienen mapas que no se ajustan totalmente a la realidad.

Las medidas se realizaron en el *Centre des Matériaux Pierre-Marie Fourt* que pertenece a la *École Nationale Supérieure des Mines de Paris, ParisTech* con un microscopio electrónico de barrido *MEB S-FEG Zeiss DSM982 Gemini* equipado de una cámara *Nordif UF300* para EBSD. Las muestras fueron preparadas por la ruta convencional de desbastado y pulido con pasta de diamante de tamaños 7, 3 y 1 μm y finalmente pulida con una solución de sílice coloidal de 0.05 μm para conseguir un acabado especular sin ningún defecto y revelar ligeramente la microestructura de la muestra para su mejor inspección. Se analizó un área de 30 x 30 μm^2 con una inclinación de la muestra de 70° y un paso o distancia entre cada punto medido de 50 nm. El análisis se realizó en dos zonas distintas de la muestra

para ver la homogeneidad del tamaño de grano. La fase para realizar la indexación de las bandas de Kikuchi se limitó a la ferrita.

III. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La caracterización por microscopía electrónica de transmisión (*transmission electron Microscopy* o TEM) de aceros ODS es crucial para poder evaluar si se ha conseguido realizar correctamente la dispersión de óxidos durante el proceso de aleación mecánica y posterior consolidación. Mediante esta técnica se observan los nanoprecipitados formados, su composición química, tamaño y su distribución, a la vez que se ven las dislocaciones que se ha producido en el material.

La caracterización por TEM de algunas muestras se realizó en el *Centre des Matériaux Pierre-Marie Fournier* que pertenece a la *École Nationale Supérieure des Mines de Paris, ParisTech*. En este centro se utilizó un microscopio de transmisión *Tecnai F 20 ST* de *FEI*, que opera a 200KV. Opera también en modo STEM con detectores de campo claro o campo oscuro, EDX, EELS/GIF y HAADF con videocámara o CCD. El modo HRTEM tiene una resolución de 0.24 nm y el modo HRSTEM/HAADF de 0.16 nm. En esta ocasión los discos de 3 mm fueron electropulidos con una solución de 45% de Butometanol, 45% de Ácido acético y 10% de Ácido perclórico. El montaje fue de 40 V y la temperatura de la solución de 25 °C.

Otras muestras fueron caracterizadas en el *Centro Nacional de Microscopía Electrónica, CNME*, de la *Universidad Complutense de Madrid*. Para llevar a cabo la inspección de las muestras por TEM, se ha utilizado un microscopio *JEOL JEM 3000F* con voltaje de aceleración de 300 kV. La resolución entre puntos es de 0.17 nm en modo TEM y 0.14 nm en modo STEM, y está equipado con un cañón de electrones de emisión de campo tipo Schottky y un sistema de microanálisis por XEDS (OXFORD INCA). Los discos de 3 mm de diámetro fueron desbastados con un papel de SiC de 1000 y electropulidos con una solución de 95% de Ácido acético y 5% de Ácido perclórico, con un voltaje de 40 V y una temperatura de 15°C.

3.5.3 Propiedades mecánicas

Con la finalidad de conocer las modificaciones nanoestructurales producidas durante la molienda de alta energía y la capacidad de la dispersión de nanopartículas para endurecer y estabilizar la estructura de los ODS desarrollados en este trabajo, se evaluaron algunas propiedades mecánicas sobre las muestras consolidadas.

I. Ensayo de microdureza Vickers

Para la realización del ensayo de microdureza Vickers ($HV_{0,2}$) se utilizó un microdurómetro *HMV-2 system* de *Shimadzu*, perteneciente al *Instituto de Madrileño de Estudios Avanzados en Materiales* (IMDEA Materiales) procediendo según la norma *UNE-EN ISO 6507-1:2006*. Se aplicó una carga de 200 g durante 15 s, realizando una matriz de 5x3 medidas por muestra ensayada.

II. Ensayo de tracción

Los ensayos de tracción se tuvieron que realizar con microprobetas debido al tamaño de las muestras consolidadas. El esquema y dimensiones de estas probetas se muestran en la Figura 3.9, siendo el espesor de las mismas 1 mm. Hay que destacar que aunque estas probetas no están normalizadas y los resultados de los ensayos no se pueden comparar con los ensayos normalizados, sirven para evaluar las propiedades a tracción del material desarrollado y comparar resultados entre las aleaciones obtenidas.

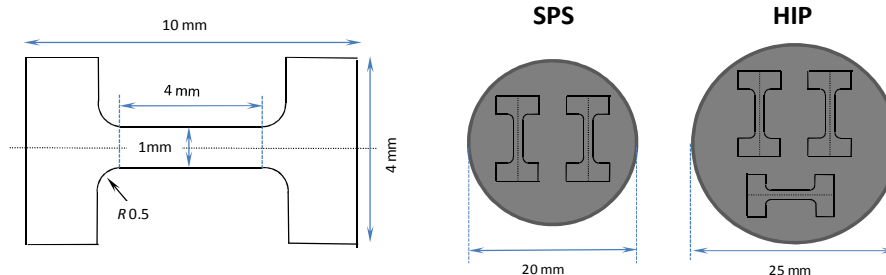


Figura 3.9: Probetas de tracción mecanizadas en las piezas consolidadas mediante SPS y HIP.

Se utilizó una micromáquina de ensayos mecánicos *Kammrath and Weiss* en el Instituto IMDEA Materiales, que puede realizar ensayos de tracción aplicando una carga máxima de 10 kN. Para ensayar las probetas de este trabajo se utilizó una célula de carga de 1 kN y de 10 kN, según requerimiento de la aleación ensayada, y una velocidad de desplazamiento de mordazas de $2 \cdot 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$.

Se realizaron dos tipos de ensayos con las características mencionados anteriormente:

Ensayos *ex-situ*. Mediante estos ensayos se valora el comportamiento mecánico y obtener propiedades como la resistencia máxima (R_m), el límite elástico (LE), tenacidad y deformación total.

Ensayos *in-situ*. Este tipo de ensayos se realizan para poder establecer la relación entre la microestructura y las propiedades mecánicas a través de la deformación y

la propagación de las grietas. Para obtener esta interrelación la micromáquina se introduce en la cámara de un microscopio de barrido y se toman imágenes de la superficie de la probeta. Para poder observar correctamente la microestructura de las probetas durante el ensayo, éstas deben ser pulidas y atacadas. Las imágenes se registran realizando paradas cada ciertas micras de elongación sin descargar la carga aplicada, registrando solo la deformación elástica de la muestra. A medida que se forma la estricción, estas paradas se hacen más frecuentes con el fin de seguir el progreso de la grieta iniciada. La Figura 3.10 muestra un esquema de la monitorización de los ensayos de tracción *in-situ* realizados en este trabajo. La primera parada se hizo a las 100 micras (punto a) para registrar la microestructura cuando se alcanzó el límite elástico. A continuación se registraron imágenes cada 200 micras (puntos b, c y d) hasta que se formó la estricción. A partir de este punto se hicieron paradas cada 100 micras aproximadamente para ver el progreso de la grieta, hasta que finalmente se produjo el fallo. Las imágenes tomadas en cada parada se registraron con distintos aumentos (20x, 500x y 1000x).

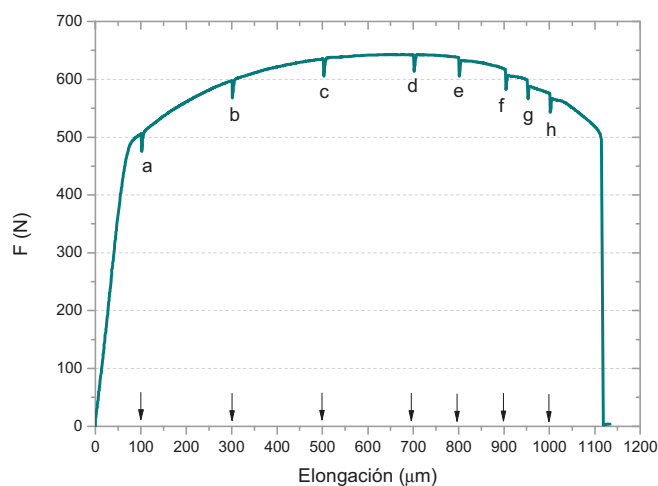


Figura 3.10: Ejemplo de la monitorización de los ensayos de tracción *in-situ*.

Para cada aleación obtenida en este trabajo se realizaron seis ensayos (cinco *ex situ* y uno *in situ*).

III. Estudios de la deformación plástica: ensayo de *Small-Punch*

El ensayo miniatura con punzonamiento (o *Small-Punch Test*, SPT) permite evaluar las propiedades mecánicas de los materiales utilizando probetas de tamaño muy reducido. En la actualidad se utiliza para estimar las propiedades mecánicas, la temperatura de transición dúctil-frágil, el comportamiento a fractura y fluencia y fenómenos de fragilización [13]. El ensayo consiste en fijar la periferia de la probeta entre dos matrices, para posteriormente deformar la probeta hasta su rotura utilizando un punzón de cabeza semiesférica (Figura 3.11).

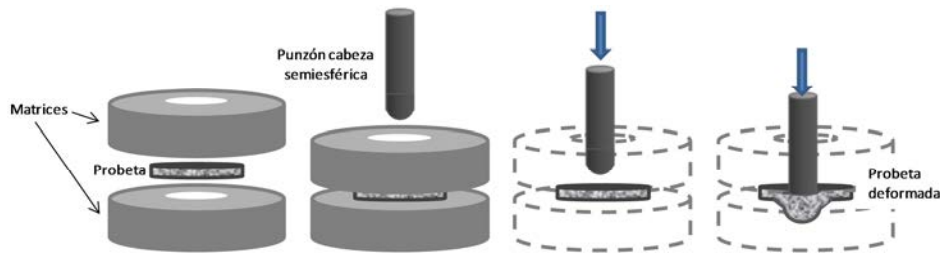
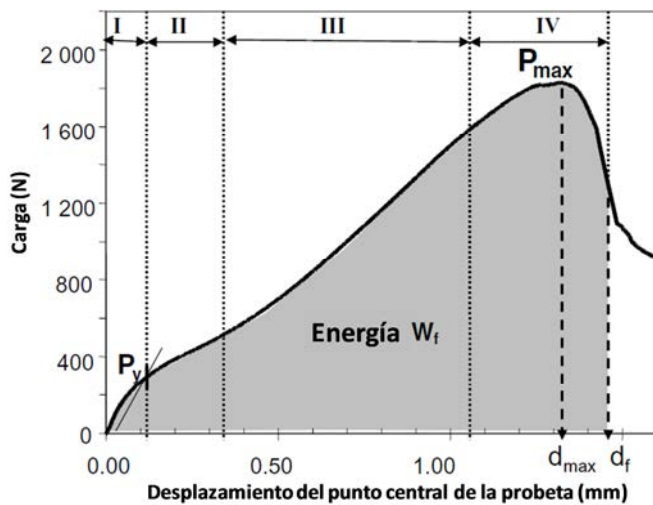


Figura 3.11: Esquema del ensayo de *Small-Punch*.

Con la fuerza aplicada por el punzón y el desplazamiento que el mismo produce en la probeta, se obtiene un gráfico en el que distinguen varias zonas tal como se observa en la Figura 3.13. Cada zona es característica del comportamiento de los materiales dúctiles [14]. Analizando las distintas zonas de la curva obtenida se obtienen algunos parámetros que se relacionan directamente con las propiedades mecánicas de los materiales ensayados como P_y que es la carga para la que se inicia el régimen elástico, P_{max} que indica la carga máxima, d_{max} y d_f las cuales corresponden al desplazamiento de carga máxima y de fractura, respectivamente. La W_f representa la energía absorbida hasta rotura [15].



ZONA I: zona de deformación elástica.
ZONA II: zona de transición donde comienza la deformación plástica (P_y).
ZONA III: se produce una deformación plástica generalizada en toda la probeta.
ZONA IV: es la zona de inestabilidad plástica. Incluye el punto de carga máxima (P_{max}) y cuando se produce el fallo de la probeta.

Figura 3.13: Curva carga-desplazamiento representativa de un ensayo de *Small-Punch* [15].

La indentación producida en el material va a dejar distintos patrones según se tenga un comportamiento dúctil o frágil. Los materiales más dúctiles tendrán un patrón con rotura circunferencial o radial, a diferencia de los materiales frágiles cuyo patrón mostrará una fractura en estrella, que será menos profunda y más catastrófica que la rotura circunferencial (Figura 3.14).

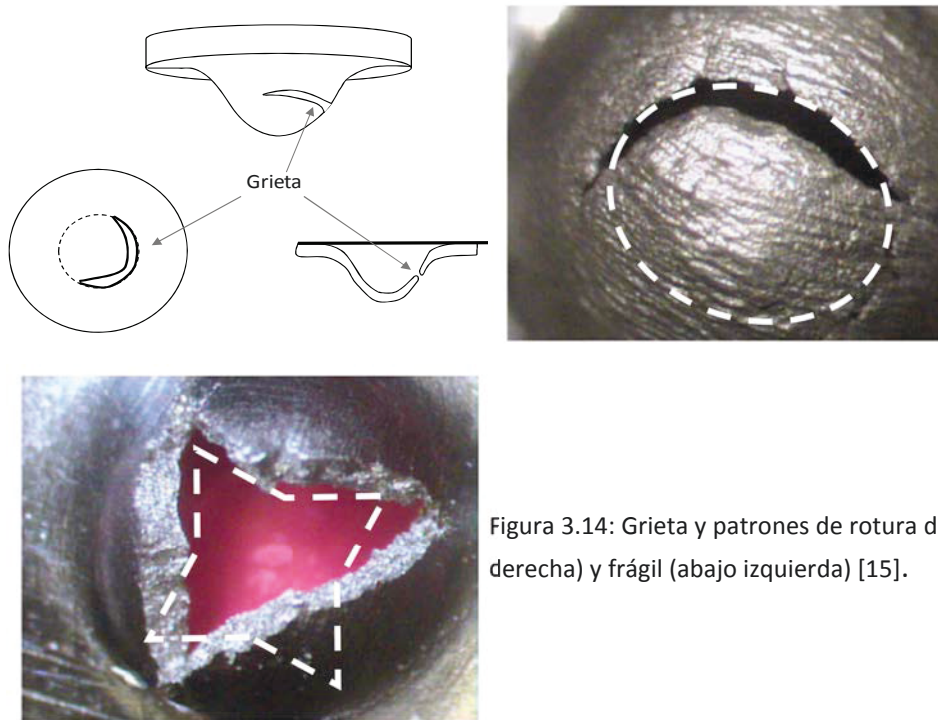


Figura 3.14: Grieta y patrones de rotura dúctil (arriba derecha) y frágil (abajo izquierda) [15].

El dispositivo para realizar los ensayos fue desarrollado en el *Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas, CIEMAT*, en el *Departamento de Tecnología, Unidad de Comportamiento mecánico* siguiendo el *Code of Practice* desarrollado por el Comité Europeo de Normalización (CEN) [16], y se utilizaron probetas de 3 mm de diámetro y 0,250 mm de espesor. La velocidad de desplazamiento del punzón fue de 5µm/s y se realizaron ensayos a temperatura ambiente y a 300 °C.

BIBLIOGRAFÍA

1. M. Sherif El-Eskandarany, *Mechanical alloying for fabrication of advanced engineering materials* ed. M.C.o.N.C. Gary E. McGuire, I.T.J.W.R.C. Stephen M. Rossnagel and U.o.C. Rointan F. Bunshah, Los Angeles (1927–1999), founding editor. 2001, Norwich, New York: Noyes Publications / William Andrew Publishing. 242.
2. *ISO 13320:2009. Particle size analysis. Laser diffraction methods. 2009, International Organization for Standarization. 2009.*
3. D. Martínez-Blanco, P. Gorria, J.A. Blanco, M.J. Pérez and J. Campo, *Analysis of the diffraction-line broadening on nanostructured Fe: size–strain effects induced by milling and heating*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2008. vol. 20 (33).
4. M.E. Rabanal, *Efecto de la molienda mecánica en la síntesis y en las propiedades magnéticas de las ferritas MFe_2O_4 ($M= Mg$ y Ni)*, in *Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química*. 2002, Universidad Carlos III de Madrid: Leganés.
5. M.A. Auger, V. de Castro, T. Leguey, M.A. Monge, A. Muñoz and R. Pareja, *Microstructure and tensile properties of oxide dispersion strengthened Fe–14Cr–0.3Y₂O₃ and Fe–14Cr–2W–0.3Ti–0.3Y₂O₃*. Journal of Nuclear Materials, 2013. vol. 442 (1–3, Supplement 1): pp. S142–S147.
6. Z. Oksiuta and N. Baluc, *Effect of mechanical alloying atmosphere on the microstructure and Charpy impact properties of an ODS ferritic steel*. Journal of Nuclear Materials, 2009. vol. 386–388 (0): pp. 426–429.
7. Z. Oksiuta and N. Baluc, *Microstructure and Charpy impact properties of 12–14Cr oxide dispersion-strengthened ferritic steels*. Journal of Nuclear Materials, 2008. vol. 374 (1–2): pp. 178–184.
8. P. Miao, G.R. Odette, T. Yamamoto, M. Alinger, D. Hoelzer and D. Gragg, *Effects of consolidation temperature, strength and microstructure on fracture toughness of nanostructured ferritic alloys*. Journal of Nuclear Materials, 2007. vol. 367–370, Part A (0): pp. 208–212.
9. H. Kishimoto, M.J. Alinger, G.R. Odette and T. Yamamoto, *TEM examination of microstructural evolution during processing of 14CrYWTi nanostructured ferritic alloys*. Journal of Nuclear Materials, 2004. vol. 329–333, Part A (0): pp. 369–371.
10. *Standard test method for metal powder skeletal density by Helium or Nitrogen Pycnometry*. 2002.
11. D. Stojakovic, *Electron backscatter diffraction in materials characterization*. Processing and Application of Ceramics, 2012. vol. 6 ([1]): pp. 1–13.
12. Y. Xun, F. Mohamed and E. Lavernia, *Synthesis of nanocrystalline Zn-22 Pct Al using cryomilling*. Metallurgical and Materials Transactions A, 2004. vol. 35 (2): pp. 573–581.
13. J. Autillo, M.A. Contreras, C. Betegón, C. Rodríguez and J. Belzunce, *Utilización del ensayo miniatura de punzonamiento (small punch test) en la caracterización mecánica de aceros*. Anales de Mecánica de la Fractura, 2006. vol. I.

14. J. Autillo, M.A. Contreras, C. Betegón, C. Rodríguez and J. Belzunce, *Utilización del ensayo miniatura de punzonamiento (small punch test) en la caracterización mecánica de aceros*. . Anales de Mecánica de la Fractura . 2006. vol. vol. I.
15. M.A. Contreras, C. Rodríguez, F.J. Belzunce and C. Betegón, *Use of the small punch test to determine the ductile-to-brittle transition temperature of structural steels*. Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures, 2008. vol. 31 (9): pp. 727-737.
16. *Small Punch Test Method for Metallic Materials*. EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION (CEN). 2006. vol. Ref. No.: CWA15627:2006 E.

4

OPTIMIZACIÓN Y DESARROLLO DE ACEROS ODS

4.1 VALIDACIÓN DE LA MOLIENDA DE ALTA ENERGÍA PARA EL SISTEMA FeCrAl-ODS	79
4.1.1 Control del contenido en elementos intersticiales durante la molienda.....	79
4.1.2 Morfología y tamaño de partícula durante la molienda	80
4.1.3 Evolución de los parámetros cristalográficos durante la molienda	85
4.2 OBTENCIÓN DE LAS ALEACIONES ODS EN POLVO A GRAN ESCALA	88
4.2.1 Morfología y tamaño de partícula de los polvos obtenidos en molino de atricción	89
4.2.2 Contenido en elementos intersticiales de los polvos obtenidos mediante molino de atricción	92
4.2.3 Parámetros cristalográficos y diagramas de difracción de rayos X para los polvos obtenidos mediante molino de atricción.....	93
4.2.4 Caracterización por TEM de los polvos procesados	96
BIBLIOGRAFÍA	97

4.1 VALIDACIÓN DE LA MOLIENDA DE ALTA ENERGÍA PARA EL SISTEMA FeCrAl-ODS

Para el control del proceso de molienda de alta energía se utilizó un molino planetario. Este estudio, pretende validar la tecnología para la obtención de aceros ODS en el sistema FeCrAl como método efectivo para el desarrollo de polvos nanoestructurados. Cada cierto tiempo de molienda se extrae una muestra de polvo para realizar su caracterización y comprobar su evolución hasta llegar a alcanzar las características deseadas.

La molienda con molino planetario se llevó a cabo solo con las aleaciones con un 20% en peso de cromo. Para ello se realizó la mezcla del prealeado P1 (Fe₂₀Cr₅Al) con 3% en peso de W y 0,25% en peso de Y₂O₃ para obtener la aleación denominada **P-Al20** (Fe₂₀Cr₅Al+3W+0.25 Y₂O₃). Se procedió de igual forma añadiendo además 0,4% en peso de Ti, para la aleación **P-Al20T** (Fe₂₀Cr₅Al+3W+0.4Ti+0.25 Y₂O₃). Los parámetros utilizados en esta molienda están recogidos en la Tabla 3.6 del Capítulo 3.

4.1.1 Control del contenido en elementos intersticiales durante la molienda

El control del contenido en elementos intersticiales (oxígeno, nitrógeno y carbono) en los aceros ODS es crucial para evitarla formación de carburos de otras fases no deseadas o incluso porosidad residual durante la consolidación, que puedan afectar a las propiedades finales del material en servicio. La contaminación causada de las bolas y vasija de molienda es inevitable (contaminación de C), por lo que solo se puede intentar minimizar la contaminación que proviene de la atmosfera (contaminación por O y N) utilizada durante todo el proceso.

La Tabla 4.1 muestra el contenido medio de oxígeno y nitrógeno medido para cada tiempo de parada en ambas aleaciones y los valores de Ex. O y Ex. O' (parámetros descritos en el Capítulo 3). Para la aleación P-Al20T se recoge también el contenido en O y N final (48 h*) que se obtiene si se procesa el material sin paradas intermedias para extraer una muestra de polvo. Con este dato se puede ver cómo puede afectar la estanqueidad de la vasija al contenido final en intersticiales.

La tendencia a captar oxígeno que muestra la aleación P-Al20 se mantiene prácticamente constante a partir de las 24 h de molienda. Sin embargo la aleación que contiene Ti, sufre un ganancia progresiva en O llegando a alcanzar valores en torno al 1% tras las 48 h de molienda. Comparando ambas aleaciones, el contenido en O de la aleación P-Al20T es muy superior al contenido de la aleación P-Al20. Estos resultados son los esperados, ya que el Ti tiene gran afinidad por el O, lo que

hace que la aleación P-20AlTi retenga mayor cantidad de este elemento intersticial. Ohtsuka et al. en [1, 2] discute la importancia de obtener un determinado Ex. O para asegurar la formación de los nano óxidos complejos de Y-Ti, asegurando las propiedades del acero cuando trabaja a alta temperatura. Esta cantidad se estima en un 0,1% wt. Ex.O. En general, el Ex. O obtenido en las aleaciones que se están discutiendo en este apartado sobrepasa el máximo propuesto en la bibliografía, por lo que habría que intentar disminuir ese valor para optimizar la formación de los nano óxidos necesarios en los aceros ODS. Aunque el contenido en O de la vasija que se mantuvo cerrada durante el proceso de molienda es muy inferior al conseguido tras las 48 h en la vasija de control, el Ex. O sigue siendo superior al recomendado. Lo que si indica esta diferencia de contenido en O para ambas vasijas, es la importancia de mantener una atmosfera inerte durante todo el proceso de molienda para evitar la contaminación excesiva por el oxígeno del ambiente exterior.

Tabla 4.1: Evolución del contenido en oxígeno y nitrógeno en función del tiempo de molienda para las aleaciones P-Al20 y P-Al20T.

	%O						%N	
	P-Al20	Ex.O	Ex.O'	P-Al20T	Ex.O	Ex.O'	P-Al20	P-Al20T
1 h	0,11±0,09	0,06	-0,005	0,22±0,04	0,17	0,10	0,016±0,009	0,035±0,002
8 h	0,05±0,02	0,00	-0,06	0,20±0,04	0,14	0,08	0,042±0,009	0,047±0,001
24 h	0,28±0,05	0,23	0,17	0,4±0,2	0,37	0,31	0,25±0,03	0,117±0,008
32 h	0,2±0,1	0,13	0,07	0,59±0,04	0,53	0,47	0,517±0,005	0,149±0,007
48 h	0,2±0,1	0,16	0,11	1,13±0,03	1,08	1,02	0,89±0,03	0,349±0,009
48 h*	--	--	--	0,4±0,3	0,38	0,32	--	0,35±0,02

Ex. O= %O medido $-(\frac{48}{226}\%Y_2O_3)$; Ex. O'= Ex. O - %O en P1

Con respecto al contenido en nitrógeno, la ganancia es progresiva en ambas aleaciones según va aumentando el tiempo de molienda, aunque en esta ocasión la contaminación por N es superior en la aleación sin Ti. Tras las 48 h de molienda se alcanza la misma cantidad de N para las dos vasijas, independientemente de si ha sido abierta o no durante el proceso. Esta cantidad de nitrógeno puede favorecer la formación de nitruros de aluminio durante la consolidación.

Cabe señalar la importancia de mantener la disponibilidad de los elementos de aleación, bien para formar nano-óxidos o bien, como en el caso del Al, para formar una capa protectora de Al_2O_3 .

4.1.2 Morfología y tamaño de partícula durante la molienda

El proceso de molienda de alta energía está gobernado por distintos mecanismos que van a adquirir diferente protagonismo en las distintas etapas del proceso.

Durante toda la molienda las partículas de polvo van a sufrir cambios en el tamaño, en la morfología y en la composición según esté predominando un mecanismo u otro. Estos cambios se muestran en la Figura 4.1 para el polvo P-Al2O3 y el polvo P-Al2OT.

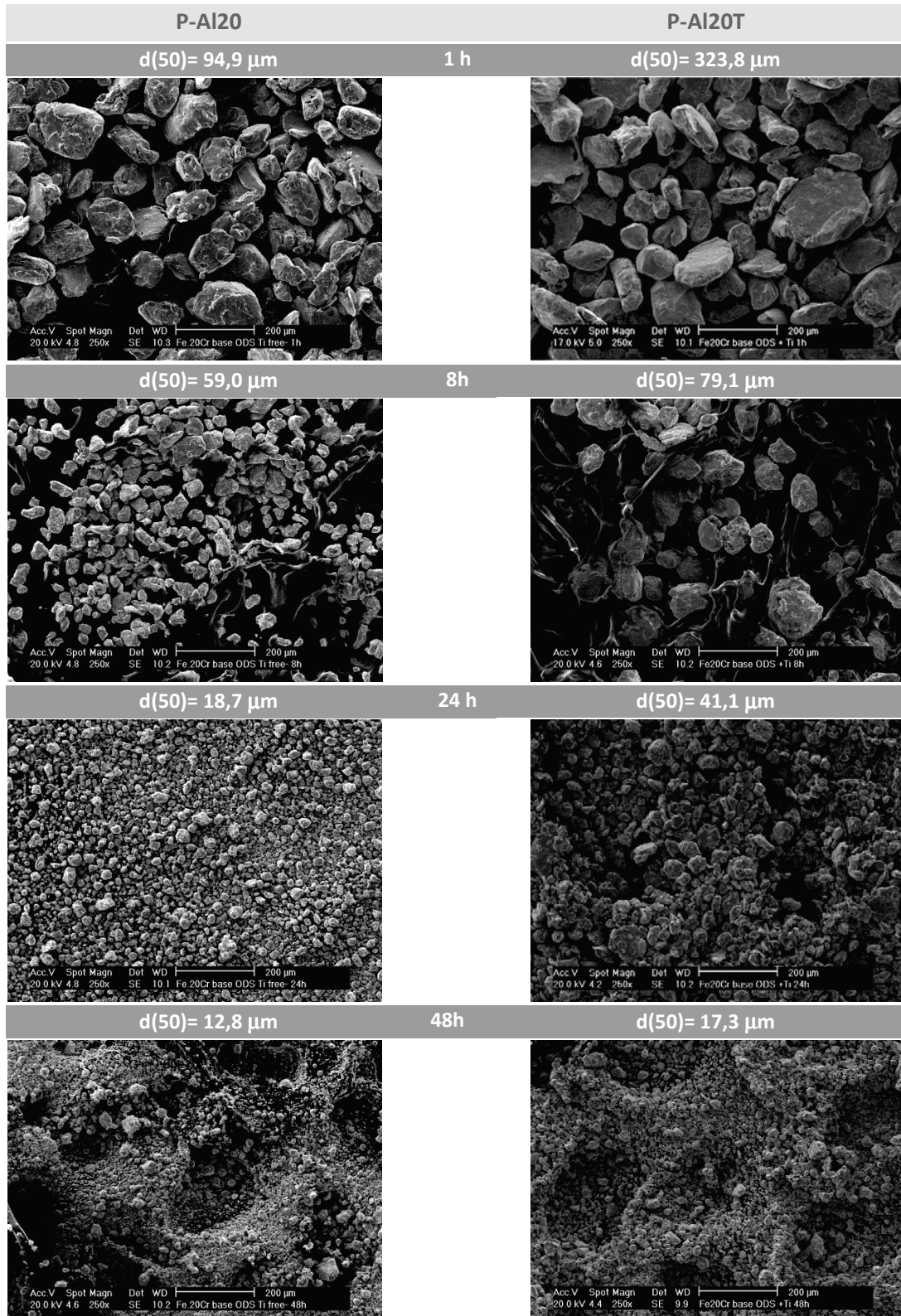


Figura 4.1: Evolución morfológica y dimensional de las partículas del polvo P-Al2O3 y el polvo P-Al2OT durante los distintos tiempos de molienda.

Al comienzo de la molienda, los mecanismos más importantes son la deformación y la soldadura en frío. Las partículas se deforman volviéndose más planas y se sueldan unas con otras dando como resultado un aumento en el tamaño de partícula con respecto al polvo de partida. Esto ocurre a tiempos cortos, entre 1 y 8 h, donde el polvo que se está produciendo es muy anguloso e irregular. A medida que progresa el tiempo de molienda, la deformación del polvo se traduce en un aumento en la dureza de las partículas, por lo que predominará el mecanismo de fractura frágil frente al de soldadura en frío produciendo principalmente el fenómeno de conminución. Este fenómeno hace que las partículas tengan cada vez un menor tamaño y una forma más equiaxial. Entre las 24 y las 32 h de molienda se obtienen polvos con un tamaño muy próximos al de partida y con una morfología más redondeada y regular. Finalmente es, en este caso, a las 48 h de molienda cuando se establece un equilibrio entre los mecanismos de soldadura en frío y fractura, estabilizándose el tamaño de partícula [3, 4].

Si se comparan ambas aleaciones, se observa una distinta evolución en el tamaño de partícula durante la molienda, aunque al final del proceso se llegue a un tamaño similar. Ambas moliendas parten del mismo polvo prealeado P1 con un tamaño de partícula $d(50) = 15,7 \mu\text{m}$. Sin embargo a 1 h de molienda, el tamaño de partícula de la aleación con Ti es mucho mayor que el tamaño del polvo de la aleación libre de Ti. Esto se debe a que el Ti usado en este trabajo tiene un tamaño de partícula $d(50) = 48,7 \mu\text{m}$, muy superior al prealeado de partida, por lo que al producirse el mecanismo de soldadura en frío, el tamaño medio del polvo aumentará considerablemente.

Esta tendencia se mantiene así durante prácticamente toda la molienda (el tamaño de partícula de la aleación P-Al20T es casi el doble que el de la aleación P-Al20 en los tiempos de molienda intermedios), hasta que finalmente, a las 48 h de molienda, se alcanzan valores de tamaño medio de partícula comparables entre cada aleación y con el tamaño de partícula del polvo P1 de partida. Esto podría deberse principalmente a que, como se observa en la Tabla 4.1, el contenido en oxígeno de la aleación P-20AlTi es superior al de la aleación que no contiene Ti por lo que la aleación con Ti podría estar endurecida en mayor medida. Esto hace que el mecanismo de fractura sea predominante en las últimas etapas de la molienda.

En la Figura 4.2 se puede ver la comparación entre el polvo prealeado de partida P1 y el que se obtendría tras 48 h de molienda en el molino planetario. Existe una diferencia notable en el tamaño y forma de los granos.

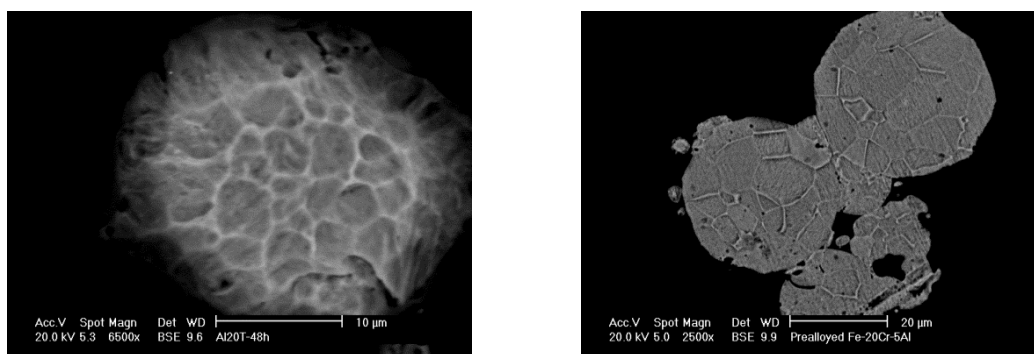


Figura 4.2: Detalle de la microestructura final del polvo molido en comparación con el prealeado inicial.

La evolución en el tamaño de las partículas se ve claramente reflejada en las gráficas de la distribución de tamaño de partícula (Figura 4.3) donde se aprecia el progreso que tiene dicho tamaño hacia los valores del prealeado para ambas aleaciones.

Se observa también a través de las curvas de distribución la existencia de cierto carácter bimodal en la distribución del tamaño de las partículas a determinados tiempos de molienda, esto se puede asociar a que siguen operando los mecanismos de soldadura en frío y fractura.

En la aleación P-Al20, se observa una bimodalidad más acusada en los últimos tiempos de molienda estudiados (32 y 48 h) donde el mayor volumen de partículas tiene un tamaño próximo al del polvo prealeado, pero queda cierta cantidad con un tamaño muy grande.

La distribución bimodal es muy acusada tras 1 h de molienda en la aleación P-20AlT como muestra su curva de distribución. Para este tiempo de molienda se observa una curva que es el resultado de la convolución de dos campanas. El máximo de la campana que está a la izquierda coincide con el máximo de la curva que se ha obtenido tras 8 h de molienda, por lo que en el polvo molido tras 1 h se podrán encontrar partículas de entre estos dos rangos de tamaño.

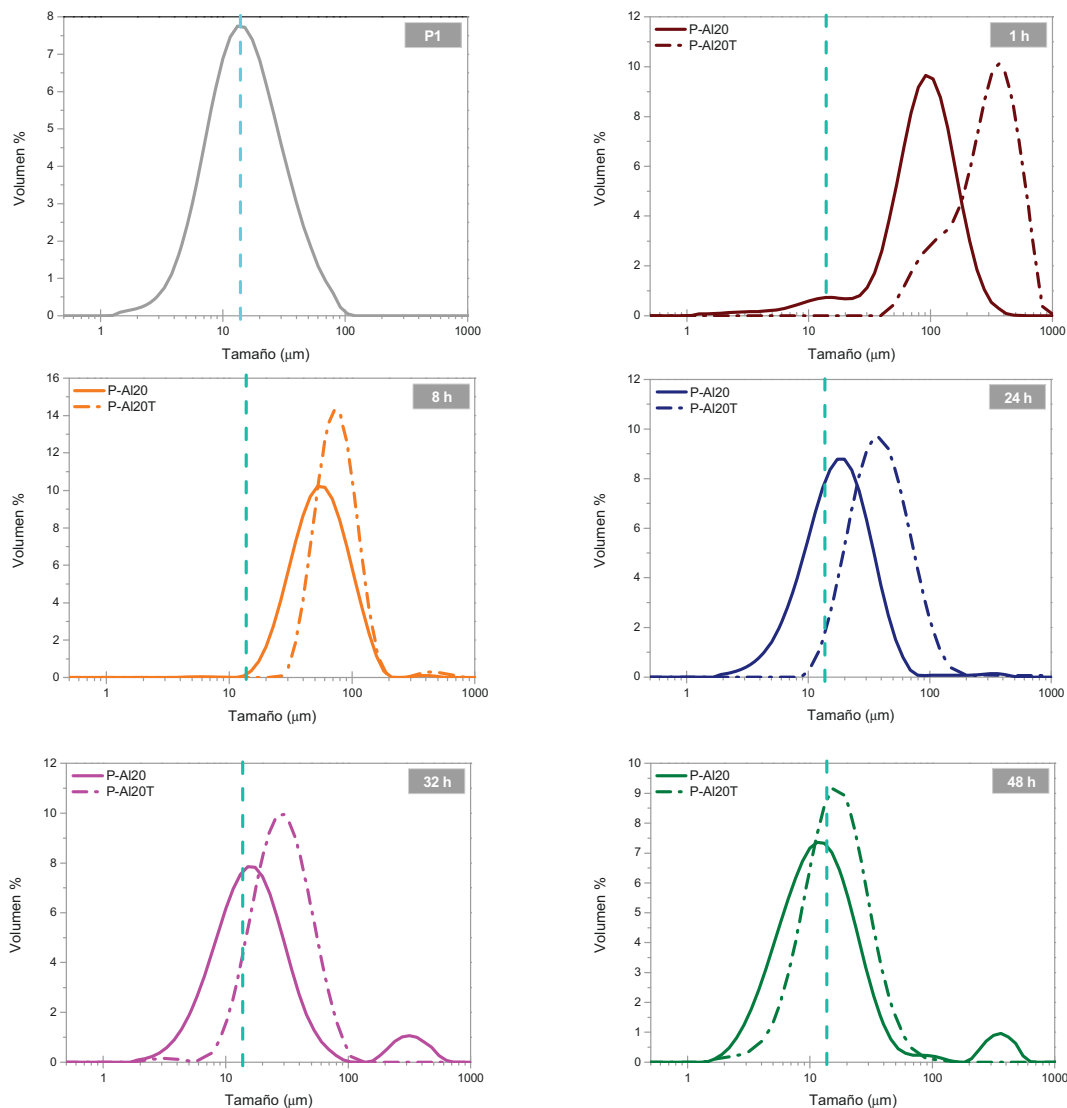


Figura 4.3: Evolución de la distribución de tamaño de partícula con el tiempo de molienda en relación con la distribución del polvo prealeado (P1) para las dos aleaciones estudiadas.

Esta gran evolución en el tamaño y en la morfología del polvo se puede ver también en la Figura 4.4, donde se muestran con más detalle los polvos a 1 y 48 h de molienda para la aleación P-Al20. Para 1 h de molienda se obtienen partículas mucho más angulosas e irregulares que las que se obtienen a las 48 h. En estas imágenes también se aprecia la distribución bimodal del tamaño de partículas que el proceso de molienda de alta energía deja en las aleaciones procesadas, como ya se ha mencionado. Además, se muestra cómo se ve claramente el W libre en los primeros estadios de molienda y como tras 48 h con la magnificación del SEM no se detecta.

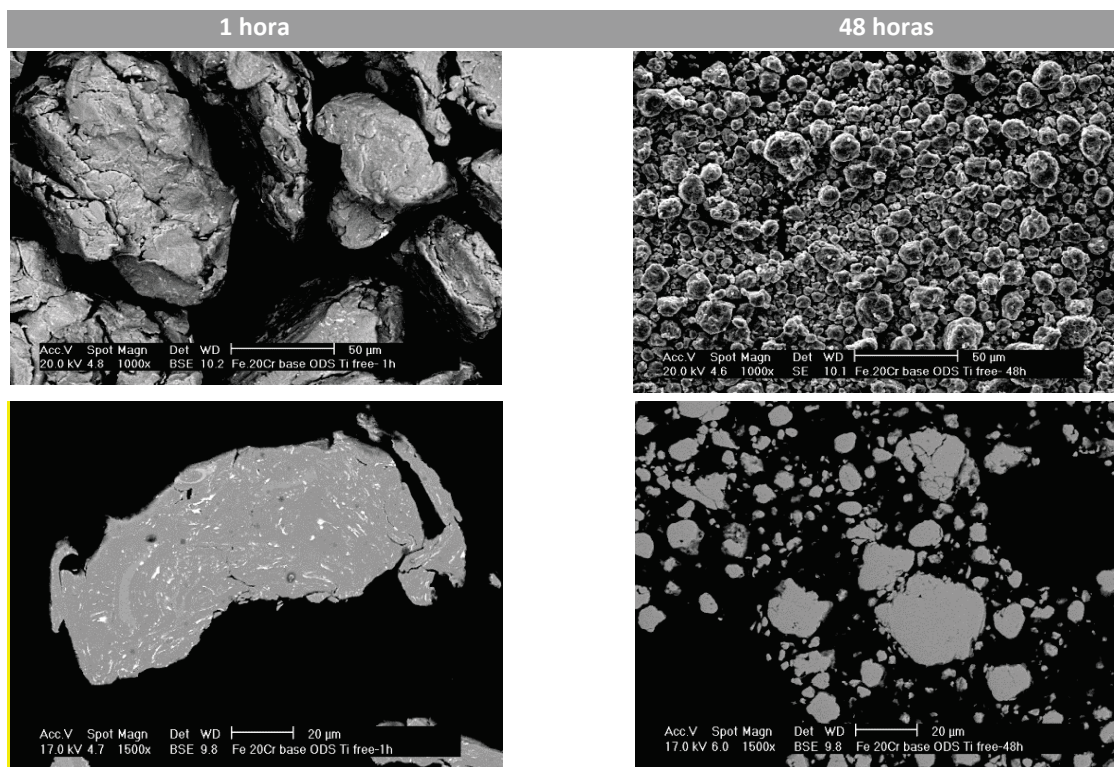


Figura 4.4: Detalle de las partículas de polvo molido a 1 h y 48 h para la aleación P-Al20.

4.1.3 Evolución de los parámetros cristalográficos durante la molienda

El estudio de la evolución del tamaño de dominio cristalino (TDC) y las microdeformaciones ($\mu\epsilon$) de la red, a través de los diagramas de difracción de rayos X, permite hacer un seguimiento de la formación de la nanoestructura.

El progreso de la aleación mecánica se ve reflejado teniendo en cuenta los picos de difracción de la red del Fe y de los elementos de aleación. La Figura 4.5 muestra los difractogramas de los polvos molidos para cada tiempo de molienda estudiado en la aleación P-20Al y del polvo prealeado P1 (Fe-Cr-Al) que sirve como referencia. En el difractograma del polvo P1 se observan los picos que pertenecen a la red del Fe (α -ferrita).

Como ya es sabido, la molienda para la aleación P-20Al se realiza con una mezcla del polvo P1 junto con 3 % en peso de W y con 0,25 % en peso de Y_2O_3 . Es por esto que, tras 1 h de molienda se puede observar el pico de difracción perteneciente al W. Este pico va a ir desapareciendo a medida que progresa la molienda hasta que tras 48 h, ya no se puede ver en el difractograma. Esto puede ser indicativo que el W se ha podido alear o introducir en la red del Fe transcurrido el tiempo de molienda establecido. En el caso de la Y_2O_3 , su detección es más difícil debido a la poca cantidad de polvo que se añade a la mezcla.

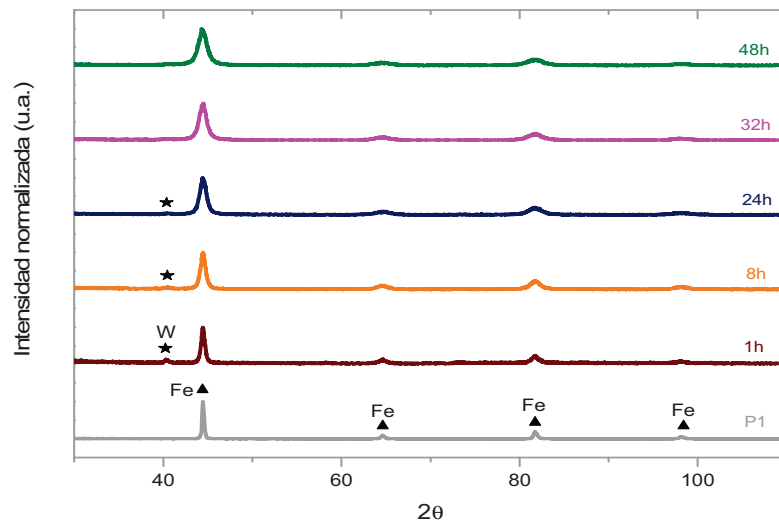


Figura 4.5: Picos de difracción del Fe (★ Código. Ref.: 01-08501410) y del W (▲ Código. Ref.: 00-004-0806) para el polvo de partida prealeado y los polvos molidos de la aleación P-20Al en función del tiempo.

La Figura 4.6 muestra los difractogramas en función del tiempo de molienda para las dos aleaciones estudiadas en este capítulo. Como era de esperar, se observa un ensanchamiento en el pico de difracción y una disminución de la altura del mismo a medida que la molienda progresa en el tiempo y se amorfiza el polvo. Estos dos cambios sugieren la generación de una gran cantidad de defectos en la red y la disminución en el tamaño de dominio cristalino que va a difractar [5].

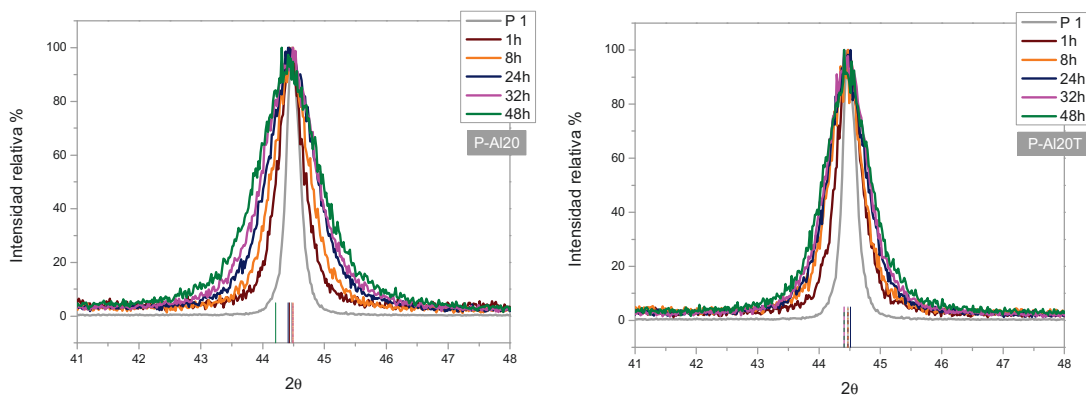


Figura 4.6: Evolución en función del tiempo de molienda de los picos de difracción correspondientes al plano (110) de α -Fe de los polvos molidos. Los picos se han normalizado para poder observar mejor el ensanchamiento a media altura.

Además de estos cambios, se aprecia también un pequeño desplazamiento del ángulo de difracción en ambas aleaciones, lo que indica una variación en el parámetro de red. A medida que la molienda de alta energía progresa, se van a ir introduciendo cambios en la estructura del material como consecuencia de la aleación que se produce entre la matriz de Fe y los elementos de aleación. Estos elementos en solución sólida junto con el aumento de las microdeformaciones, va a producir un incremento en el parámetro de red. En el caso de la aleación P-Al20, este incremento del parámetro de red se hace más significativo tras las 48 h de

molienda, siendo casi constante en tiempos anteriores. En el caso de la aleación con Ti, el parámetro de red es el mismo tras 32 y 48 h, siendo ligeramente superior al de tiempos de molienda más cortos.

En la Figura 4.7 se muestra la evolución de los valores del TDC y las microdeformaciones (calculados a través de la ecuación de *Scherrer*). Durante las primeras etapas de la molienda, el TDC se reduce rápidamente hasta valores de 10 nm. Este valor se mantiene casi constante para mayores tiempos de molienda, llegando a alcanzar un tamaño final entre 7-8 nm para ambas aleaciones. Para las microdeformaciones ocurre el fenómeno contrario, van aumentando con el tiempo de molienda y por tanto con la disminución del TDC, alcanzando un valor máximo en torno al 0,9%.

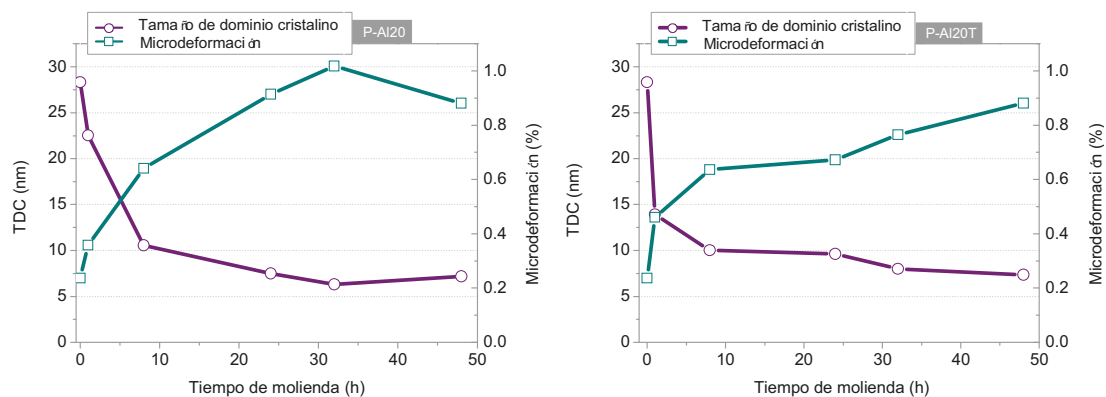


Figura 4.7: Evolución del tamaño de dominio cristalino (TDC) y de las microdeformaciones durante la molienda para las dos aleaciones estudiadas.

Los mecanismos que controlan la evolución de estos dos parámetros, permiten el desarrollo de la nanoestructura. En los inicios de la molienda, las deformaciones que se generan en el material están localizadas en bandas de deformación que contienen una alta densidad de dislocaciones, por lo que las microdeformaciones generadas en la red se deben a los defectos que existen en el interior de los granos.

Para esta molienda, este mecanismo ocurre aproximadamente con las primeras 8 h, que es donde se produce un aumento significativo de las microdeformaciones y una mayor disminución del TDC (Figura 4.7), ya que esta nanoestructura se va a obtener toda la muestra. A medida que progresa la molienda y se alcanzan ciertos niveles de deformación, las dislocaciones se aniquilan y recombinan para formar subgranos individuales de tamaño nanométrico [6] disminuyendo la cantidad de microdeformaciones.

La orientación entre estos nuevos dominios cristalinos podrá ser completamente aleatoria. Esto se debe probablemente a los procesos de deformación plástica y a la creación de los nuevos bordes de grano sin orientación preferente debido al efecto de las colisiones. En este momento, los valores de TDC y microdeformaciones van a

adquirir cierta estabilidad porque se da un equilibrio entre la velocidad de aniquilación de dislocaciones y el de multiplicación.

En este sistema FeCrAl-ODS, esta estabilidad se alcanza a partir de las 24 h en la aleación sin Ti y de las 32 h en la aleación que contiene Ti. Existen trabajos [5, 7] que muestran que para los sistemas metálicos, se alcanza un mínimo en el TDC con el tiempo de molienda y que una vez alcanzado ese mínimo, no se reduce más. Los resultados muestran como, en este caso, la molienda ha conseguido alcanzar un valor mínimo, que permanece constante para ambas aleaciones en 7-8 nm.

Prácticamente al mismo tiempo en el que se alcanza el mínimo TDC, se va a alcanzar un máximo en el valor de las microdeformaciones. Esto se debe a que en el estado de equilibrio (aniquilación/multiplicación), las dislocaciones se vuelven despreciables y son los bordes de grano los que controlan las deformaciones, adquiriendo una mayor importancia en las propiedades de la estructura nanocristalina. Cuando se produzca el cambio en el mecanismo de deformación (desde la deformación plástica y movimiento de dislocaciones al deslizamiento de los bordes de grano) se alcanzará este valor máximo [6, 7].

En el caso de la aleación P-Al20, después de alcanzar el valor máximo de microdeformaciones a las 32 h, y debido a la recombinación de los defectos [8] que se produce a medida que progresa la molienda, va a disminuir ligeramente el nivel de las microdeformaciones.

Este efecto se debe tener en cuenta siempre en los procesos de molienda de alta energía, ya que puede conducir a un ablandamiento apreciable del polvo. Además, conseguir un alto nivel de microdeformaciones en la red, puede asegurar un menor crecimiento de grano a la hora de someter los polvos molidos a tratamientos térmicos o procesos de sinterización [7, 9].

4.2 OBTENCIÓN DE LAS ALEACIONES ODS EN POLVO A GRAN ESCALA

A la vista de los resultados obtenidos en el apartado anterior, la molienda de alta energía puede producir polvos nanoestructurados en el sistema FeCrAl-ODS. Se obtienen valores de TDC y de microdeformaciones en la red comparables con los obtenidos en la bibliografía consultada, consiguiendo, en principio, una correcta aleación del polvo añadido de forma elemental (W) con el prealeado de partida (P1).

Además, el polvo obtenido a las 48 h de molienda (para ambas aleaciones) tiene una morfología redondeada y una distribución de tamaño de partícula comparable con la que tiene el polvo prealeado. El contenido de oxígeno y nitrógeno puede considerarse adecuado para la aleación P-20Al aunque elevado para la aleación P-20AlTi, siendo normal esta diferencia de valores debido al contenido de Ti de la segunda aleación.

Para intentar disminuir la contaminación por elementos intersticiales del polvo obtenido y poder producir polvo a mayor escala para su posterior sinterización, la obtención final de las aleaciones propuestas se realizó a través de un molino de atricción. Para ellos se realizaron dos moliendas (MA1 a 900 rpm/30 h y MA2 a 700 rpm/60h) con diferentes parámetros (Tabla 3.7), debido al cambio de palas del molino realizado antes de la MA1.

4.2.1 Morfología y tamaño de partícula de los polvos obtenidos en molino de atricción

La morfología final, junto con el parámetro d_{50} de los polvos obtenidos en la MA1 y MA2 se pueden ver en la Figura 4.8.

En las micrografías para el polvo obtenido en la MA1, se puede ver que en cada aleación coexisten partículas de distinta morfología y tamaño, siendo algunas más pequeñas y equiaxiales y otras más grandes y aplastadas. Esta diferencia de morfología y tamaño se debe a los distintos mecanismos que suceden durante el proceso de molienda, que suelen dejar distribuciones de tamaño de partícula y morfología heterogéneas.

La MA2 deja tamaños de partícula mayores en comparación con los tamaños obtenidos en la MA1. Esto es porque, como ya se mencionó en el Capítulo 3, los parámetros de molienda establecidos para ambos procesos son distintos, lo que conlleva una diferencia de tamaño en los polvos obtenidos.

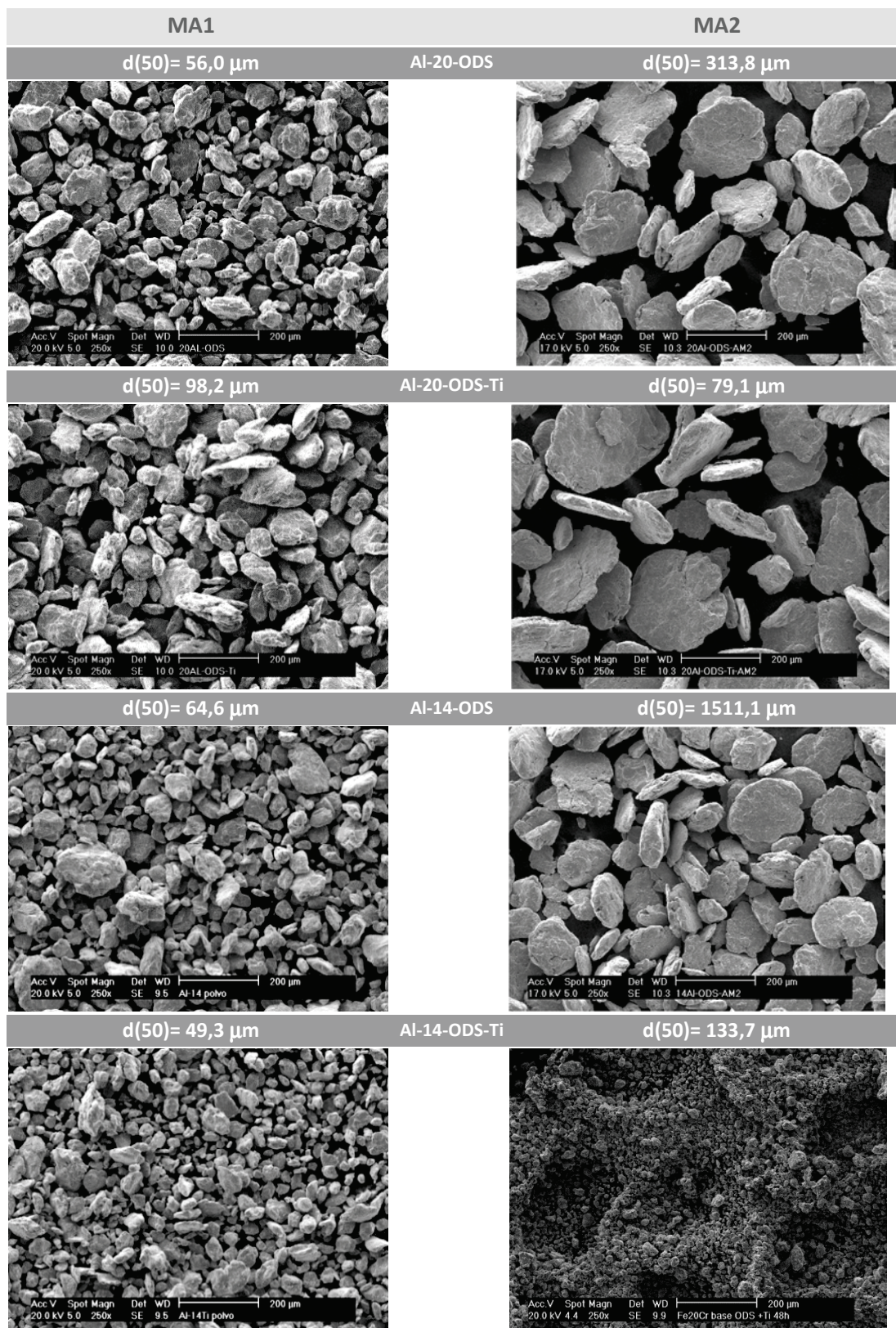


Figura 4.8: Morfología y tamaño de partícula de las cuatro aleaciones obtenidas en la MA1 y MA2.

El efecto del Ti cuando se incorpora en el acero con 14% en Cr se puede observar en la Figura 4.9. Al final del proceso de molienda de alta energía, los granos resultan mucho más deformados cuando se añade Ti que cuando el material se procesa sin este. El polvo sin Ti tiene un grano más equiaxial y claramente bimodal. Esta diferencia es indicativa de un distinto grado de deformación y aleación local. Este hecho tendrá consecuencias durante la consolidación al proporcionar microentornos con distinta capacidad de recrystalización, lo que puede favorecer microestructuras en las que convivan granos de muy distinto tamaño.

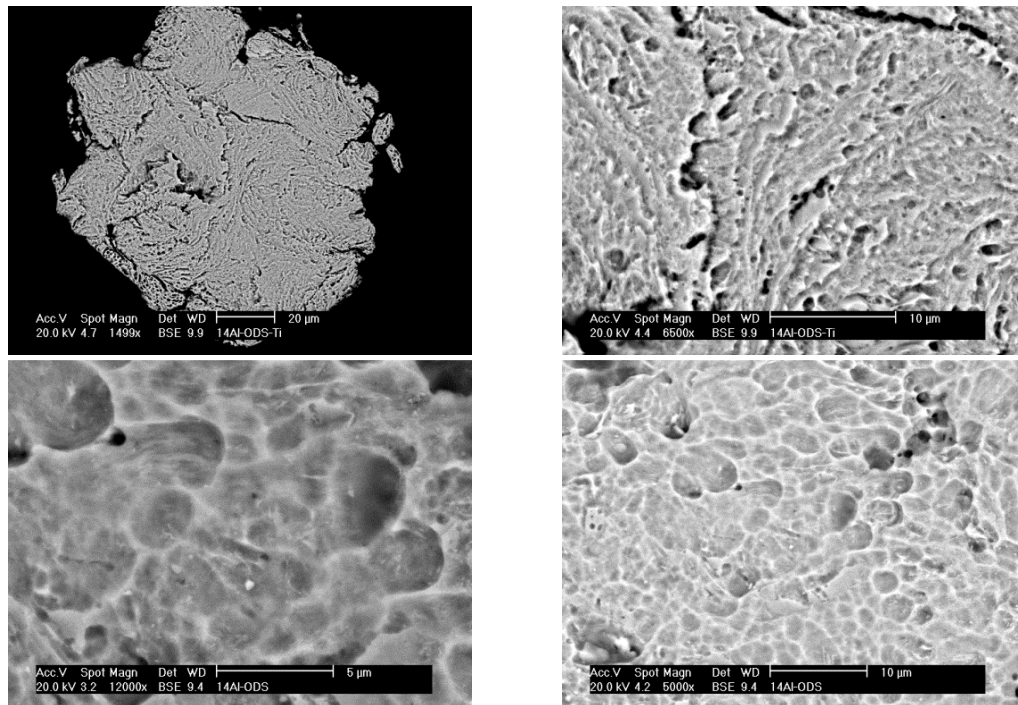


Figura 4.9: Detalle de la microestructura final del polvo molido: arriba 14-Al-ODS-Ti y abajo 14-Al-ODS.

El molino de atrición también va a dar como resultado una distribución bimodal (Figura 4.10). Se observa este efecto más acusada en los polvos que contienen Ti obtenidos en la MA1. Como ya se vio en el capítulo 3, el tamaño de partícula del Ti elemental que se añade al polvo de partida es de aproximadamente 49 micras, muy superior al tamaño del polvo prealeado. Esto puede implicar que, una vez finalizado el proceso de molienda, queden todavía partículas de mayor tamaño porque la conminución no haya sido tan efectiva. Para los polvos obtenidos en la MA2 que no tienen Ti, se produce una convolución de dos campanas, indicando también una posible distribución bimodal.

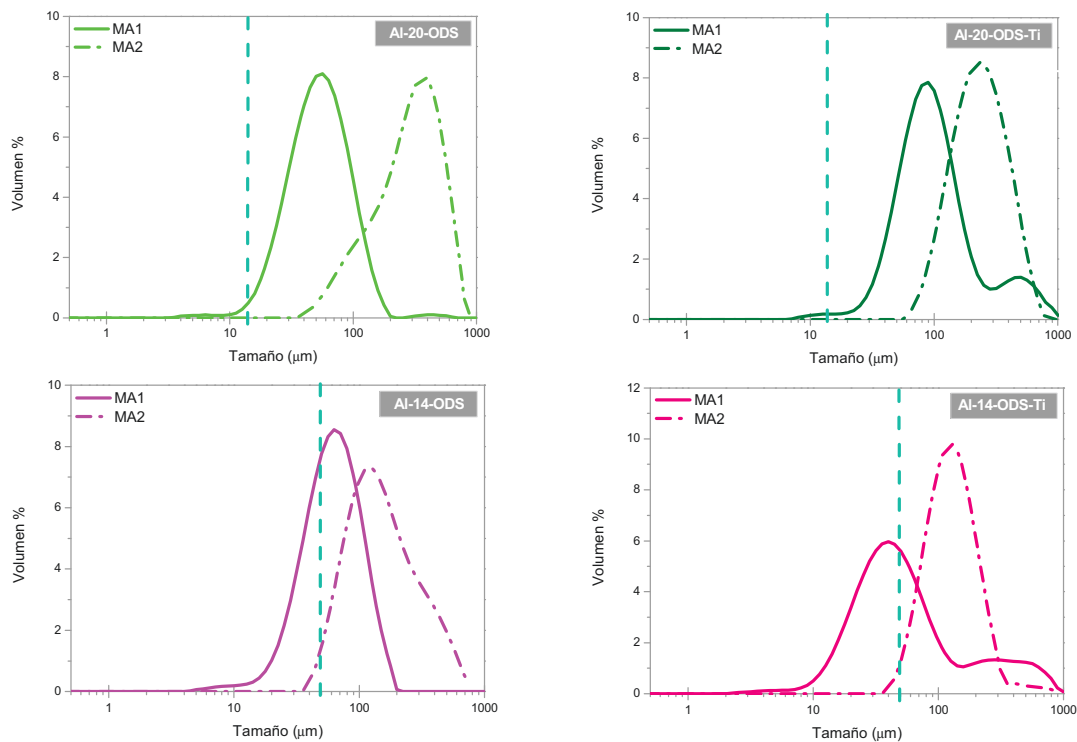


Figura 4.10: Distribución de tamaño de partícula de los polvos obtenidos en la MA1 y MA2 en relación con la distribución del polvo prealeado P1 y P2 marcada con línea discontinua.

En general, las aleaciones procesadas bajo las condiciones de la MA2 presentan una distribución de tamaño de partícula más homogénea que las obtenidas en la MA1.

4.2.2 Contenido en elementos intersticiales de los polvos obtenidos mediante molino de atricción

En la Tabla 4.2 y Tabla 4.3 se muestra el contenido en elementos intersticiales de los polvos prealeados de partida y las aleaciones molidas. Las aleaciones obtenidas en la MA1 tienen un contenido en O muy superior al que contienen los polvos prealeados. Esta cantidad de O es también de un orden de magnitud mayor que el que contiene las aleaciones obtenidas en la MA2. Esto se debe a la ausencia de columna de extracción en el momento de vaciar la vasija en las aleaciones de la MA1 (capítulo 3). Se ha comprobado que el uso de esta columna va a reducir en gran medida la contaminación por oxígeno de los polvos tras el proceso de molienda, consiguiendo en ocasiones un contenido en O similar al del polvo de partida sin moler, como se observa en la Tabla 4.3.

Pese al mayor contenido de oxígeno de la MA1, los valores conseguidos son comparables o incluso menores que los obtenidos en otros trabajos [10-13]. Con respecto al Ex. O, los valores obtenidos en la MA1 son superiores, a excepción del valor de la aleación 20-AlODS-Ti, que los límites propuestos en la bibliografía, tal como se explicó en el apartado 4.1.1. Aunque con la MA2, ocurre lo contrario, se

obtienen unos valores de Ex. O muy inferiores al 0,1 % establecido para la correcta formación de los nanoprecipitados. Si finalmente los valores del Ex. O conseguidos en las aleaciones obtenidas en la MA1 y MA2 son realmente significativos para la obtención de los nanoprecipitados tras el proceso de sinterización, será discutido más adelante, cuando se estudie la caracterización microestructural de las piezas consolidadas.

Tabla 4.2: Contenido en elementos intersticiales de los polvos prealeados y molidos de la MA1.

Aleación	%O	Ex. O	Ex. O'	%N	%C
20-Al	0,06±0,02	--	--	0,029±0,004	0,0023±0,0002
20-Al-ODS	0,210±0,007	0,16	0,10	0,042±0,002	0,113±0,004
20-Al-ODS-Ti	0,157±0,004	0,10	0,05	0,033±0,004	0,093±0,004
14-Al	0,03±0,01	--	--	0,007±0,007	0,012±0,003
14-Al-ODS	0,361±0,006	0,31	0,28	0,257±0,006	0,118±0,003
14-Al-ODS-Ti	0,35±0,01	0,29	0,27	0,220±0,005	0,141±0,001

Tabla 4.3: Contenido en elementos intersticiales de los polvos prealeados y molidos de la MA2.

Aleación	%O	Ex. O	Ex. O'	%N	%C
20-Al	0,06±0,02	--	--	0,029±0,004	0,0023±0,0002
20-Al-ODS	0,065±0,002	0,012	-0,04	0,024±0,01	0,083±0,002
20-Al-ODS-Ti	0,093±0,006	0,040	-0,01	0,02860±0,0004	0,080±0,001
14-Al	0,03±0,01	--	--	0,029±0,007	0,012±0,003
14-Al-ODS	0,03±0,01	-0,03	-0,06	0,018±0,006	0,108±0,001
14-Al-ODS-Ti	0,065±0,002	-0,03	-0,06	0,02±0,01	0,103±0,002

Sin embargo, para el contenido en nitrógeno, la ausencia de la columna de extracción se aprecia solamente en las aleaciones 14-Al-ODS y 14-Al-ODS-Ti de la MA1, teniendo las demás aleaciones un contenido más parecido al de los polvos de partida.

El contenido en carbono es similar para todas las aleaciones independientemente de si se ha utilizado columna de extracción. Esto es así porque la contaminación con C durante un proceso de molienda, se debe fundamentalmente a las herramientas de molienda (vasija y bolas de molienda) y depende en menor medida de la atmosfera utilizada.

4.2.3 Parámetros cristalográficos y diagramas de difracción de rayos X para los polvos obtenidos mediante molino de atricción

Como ya se ha mencionado, los materiales nanoestructurados se caracterizan por tener tamaños de dominio cristalino (TDC) del orden de la decena de nanómetros y una alta concentración de microdeformaciones en la red. Las Tabla 4.4 y Tabla 4.5 muestran los valores medidos de estos dos parámetros cristalográficos para cada aleación obtenida en la MA1 y MA2 respectivamente.

Tabla 4.4: Parámetros cristalográficos para los polvos ODS molidos obtenidos en la MA1.

Aleación	TDC (nm)	$\mu\epsilon$ (%)
20-Al	48,5	0,19
20-Al-ODS	14,1	0,75
20-Al-ODS-Ti	16,8	0,64
14-Al	43,1	0,22
14-Al-ODS	15,6	0,68
14-Al-ODS-Ti	11,4	0,90

Tabla 4.5: Parámetros cristalográficos para los polvos ODS molidos obtenidos en la MA2.

Aleación	TDC (nm)	$\mu\epsilon$ (%)
20-Al	48,5	0,19
20-Al-ODS	14,8	0,72
20-Al-ODS-Ti	15,9	0,67
14-Al	43,1	0,22
14-Al-ODS	14,8	0,72
14-Al-ODS-Ti	15,1	0,71

Se observa en ambas tablas, que las moliendas MA1 y MA2 consiguen producir polvos de características estructurales (TDC y microdeformación) equivalentes, compensando el tiempo de molienda la diferencia en la energía mecánica involucrada. El alto porcentaje de microdeformaciones y el bajo valor de TDC, en comparación con lo polvos prealeados, va asegurar un mínimo crecimiento de grano cuando el sistema se relaje al ser sometido a los tratamientos de sinterización que se van a estudiar en el Capítulo 5.

La Figura 4.11 muestra los difractogramas de los polvos obtenidos tras la realización de las dos moliendas. En ninguno de los difractogramas obtenidos se puede apreciar los picos de difracción pertenecientes al Ti o a la Y_2O_3 . Solamente se añade un 0,4 % en peso de titanio y durante el proceso de molienda ha podido formar óxidos u otros compuestos, evitando su identificación por difracción de rayos X. El óxido de itrio fue también añadido en pequeñas cantidades (0,25 % en pes) por lo que no es posible detectarlo con este método. Solo los diagramas de las aleaciones con un 20%Cr en peso se muestran para ambas moliendas, además de los tres picos más intensos de la ferrita, aparece un pico identificado como W. Esto implica que el W no se ha logrado introducir completamente en la red del Fe.

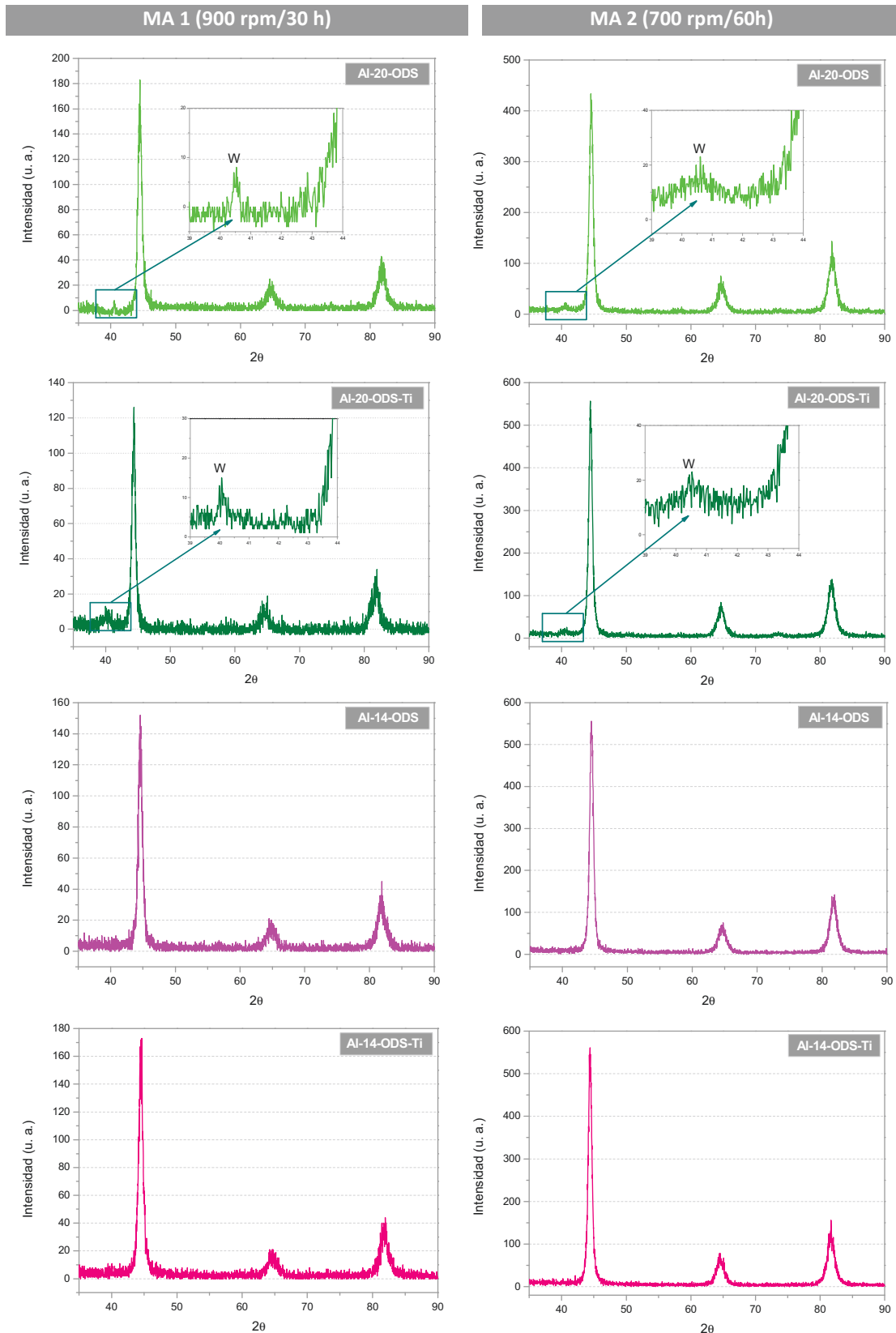


Figura 4.11: Difractogramas de las aleaciones obtenidas en la MA1 y en la MA2.

4.2.4 Caracterización por TEM de los polvos procesados

Dada la distinta naturaleza de las adiciones de los elementos, es importante estudiar el grado de solución sólida que se ha alcanzado, o por ejemplo si el óxido de itrio se ha descompuesto durante la molienda de alta energía. El estudio mediante técnicas de TEM sobre la aleación Al-20-ODS-Ti, permitirá analizar el estado de los elementos de aleación en el polvo final.

La Figura 4.12 muestra algunas de las imágenes de TEM obtenidas y el análisis semicuantitativo realizado al polvo inspeccionado. El análisis de la primera imagen muestra el contenido de la matriz donde se puede ver que aparte de los elementos que constituyen el polvo prealeado P1, también se detecta Ti y finalmente Y.

Las zonas brillantes que se observan en las siguientes imágenes corresponden con partículas de W que no se han disuelto en la matriz. De esta forma se comprueba que el W no está totalmente en solución sólida tal y como se pudo ver a través de la difracción de rayos X.

Con respecto No se ha podido confirmar como se encuentran tras la molienda de alta energía el Ti y el Y_2O_3 ya que el porcentaje que se añade al prealeado es muy bajo.

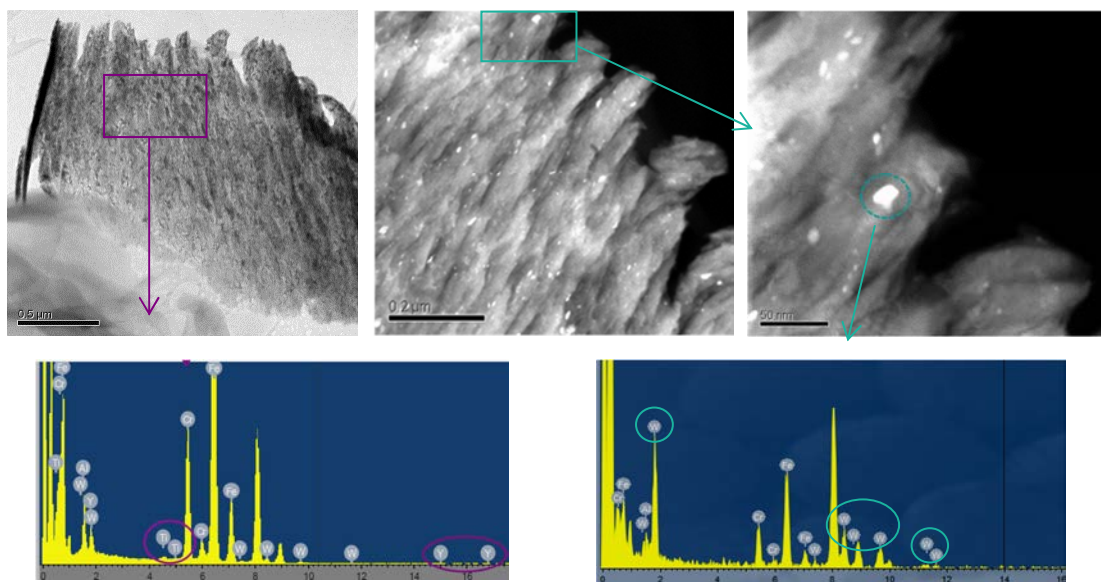


Figura 4.12: Imágenes de HAADF-TEM de la aleación 20-Al-ODS-Ti obtenida en la MA2 y análisis semicuantitativo EDS correspondiente a las zonas señaladas.

BIBLIOGRAFÍA

1. S. Ohtsuka, S. Ukai, M. Fujiwara, T. Kaito and T. Narita, *Improvement of 9Cr-ODS martensitic steel properties by controlling excess oxygen and titanium contents*. Journal of Nuclear Materials, 2004. vol. 329–333, Part A (0): pp. 372-376.
2. S. Ohtsuka, S. Ukai, M. Fujiwara, T. Kaito and T. Narita, *Nano-structure control in ODS martensitic steels by means of selecting titanium and oxygen contents*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2005. vol. 66 (2–4): pp. 571-575.
3. B.J.M. Aikin and T.H. Courtney, *The kinetics of composite particle formation during mechanical alloying*. Metallurgical Transactions A, 1993. vol. 24 A.
4. J.B. Fogagnolo, F. Velasco, M.H. Robert and J.M. Torralba, *Effect of mechanical alloying on the morphology, microstructure and properties of aluminium matrix composite powders*. Materials Science and Engineering: A, 2003. vol. 342 (1–2): pp. 131-143.
5. Y.H. Zhao, H.W. Sheng and K. Lu, *Microstructure evolution and thermal properties in nanocrystalline Fe during mechanical attrition*. Acta Materialia, 2001. vol. 49 (2): pp. 365-375.
6. H.J. Fecht, *Nanostructure formation by mechanical attrition*. Nanostructured Materials, 1995. vol. 6 (1–4): pp. 33-42.
7. D. Oleszak and P.H. Shingu, *Nanocrystalline metals prepared by low energy ball milling*. Journal of Applied Physics, 1995. vol. 76.
8. D.B. Witkin and E.J. Lavernia, *Synthesis and mechanical behavior of nanostructured materials via cryomilling*. Progress in Materials Science, 2006. vol. 51 (1): pp. 1-60.
9. D. Martínez-Blanco, P. Gorria, J.A. Blanco, M.J. Pérez and J. Campo, *Analysis of the diffraction-line broadening on nanostructured Fe: size-strain effects induced by milling and heating*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2008. vol. 20 (335213): pp. 10.
10. P. Olier, J. Malaplate, M.H. Mathon, D. Nunes, D. Hamon, L. Toualbi, Y. de Carlan and L. Chaffron, *Chemical and microstructural evolution on ODS Fe–14CrWTi steel during manufacturing stages*. Journal of Nuclear Materials, 2012. vol. 428 (1–3): pp. 40-46.
11. Z. Oksiuta and N. Baluc, *Effect of mechanical alloying atmosphere on the microstructure and Charpy impact properties of an ODS ferritic steel*. Journal of Nuclear Materials, 2009. vol. 386–388 (0): pp. 426-429.
12. Z. Oksiuta and N. Baluc, *Optimization of the chemical composition and manufacturing route for ODS RAF steels for fusion reactor application*. Nuclear Fusion, 2009. vol. 49 (055003): pp. 9pp.
13. Z. Oksiuta and N. Baluc, *Microstructure and Charpy impact properties of 12–14Cr oxide dispersion-strengthened ferritic steels*. Journal of Nuclear Materials, 2008. vol. 374 (1–2): pp. 178-184.

5

CARACTERÍSTICAS MICROESTRUCTURALES DE LOS ACEROS FERRÍTICOS ODS

5.1 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y ESTRUCTURAL DE LOS ACEROS CONSOLIDADOS	101
5.1.1 Caracterización química y estructural de los aceros ferríticos ODS consolidados por SPS.....	101
5.1.2 Caracterización química y estructural de los aceros ferríticos ODS consolidados por HIP.....	103
5.2 ESTUDIO DE LA MICRO Y NANOESTRUCTURA DE LOS MATERIALES CONSOLIDADOS	105
5.2.1 Aspectos microestructurales	105
5.2.2 Análisis de los precipitados mediante difracción de rayos X y TEM.....	116
BIBLIOGRAFÍA	127

En este capítulo se va a caracterizar química, estructural y microestructuralmente los aceros ferríticos ODS obtenidos a partir de polvos nanoestructurados.

5.1 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y ESTRUCTURAL DE LOS ACEROS CONSOLIDADOS

Para mantener la nanoestructura conseguida en la molienda de alta energía, la consolidación de los polvos no se puede realizar mediante rutas pulvimetalúrgicas convencionales ya que se debe intentar asegurar un crecimiento de grano mínimo durante el proceso. En esta tesis se han utilizado dos técnicas de consolidación: el *spark plasma sintering* (SPS), que actualmente está adquiriendo protagonismo por asegurar una activación térmica mínima y mantener así las características nanoestructuradas del polvo, y el *hot isostatic pressing* (HIP) que al aplicar simultáneamente presión y temperatura permite alcanzar la densificación total con temperaturas de procesamiento relativamente bajas.

5.1.1 Caracterización química y estructural de los aceros ferríticos ODS consolidados por SPS

La chispa que se crea en el proceso de SPS va a producir una descarga local de alta temperatura que puede causar la evaporación de las impurezas que hay en la superficie de las partículas de polvo. Por ello, resulta interesante verificar el contenido de elementos intersticiales después de la consolidación del polvo molido (Figura 5.1).

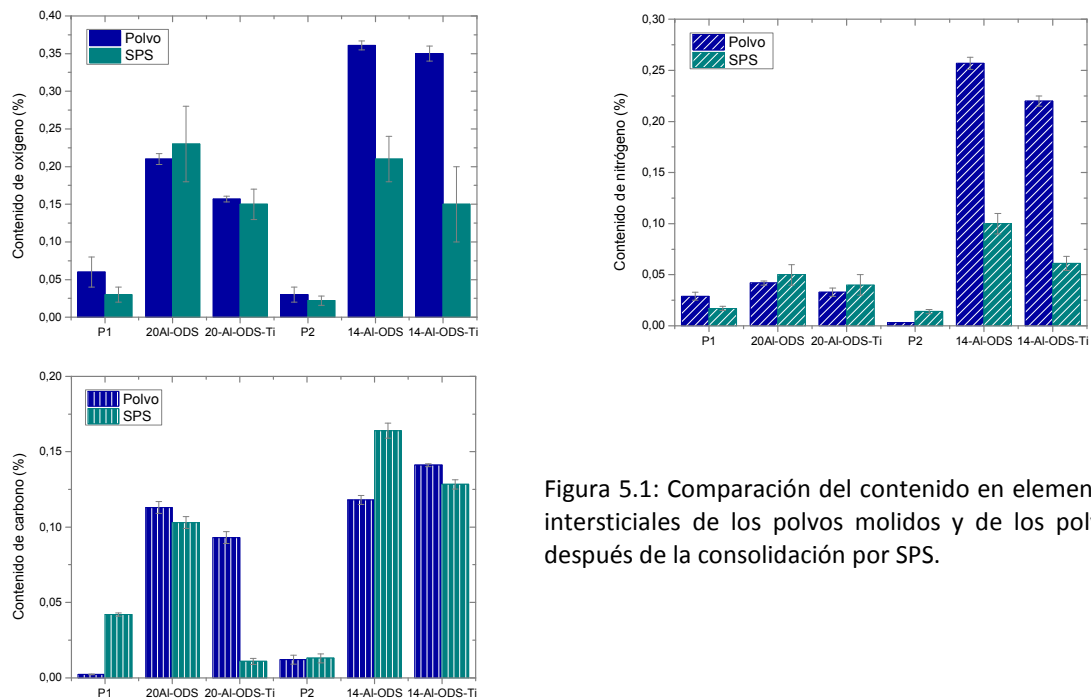


Figura 5.1: Comparación del contenido en elementos intersticiales de los polvos molidos y de los polvos después de la consolidación por SPS.

El efecto de la corriente pulsada utilizada en la técnica de SPS, puede ayudar a reducir el contenido en O o dejarlo prácticamente a los mismos niveles de partida. Este hecho va a descartar la necesidad de utilizar atmósferas que protejan el sistema durante la consolidación.

Los niveles de N también se van a poder reducir gracias a los fenómenos superficiales que ocurren durante la descarga.

Por otro lado, el contenido de C depende mucho de la transferencia o contaminación proveniente de los útiles empleados en la consolidación. En todas las aleaciones tras la consolidación, se ha logrado mantener niveles por debajo del 0,17%.

Es importante mantener cierta cantidad de exceso de oxígeno (Ex. O) en las piezas sinterizadas, ya que éste parámetro es importante para predecir la distribución o la cantidad total de nano-óxidos que se pueden obtener en los aceros ODS. Si se calcula el Ex. O para las piezas sinterizadas (Tabla 5.1), tal como se hizo en el Capítulo 4 para el polvo molido, se observa que en esta ocasión los valores son ligeramente inferiores, sobre todo para las aleaciones con un 14% en peso de Cr. Gracias a la disminución producida en la cantidad de oxígeno medida después de la consolidación, es posible alcanzar los valores que S. Ohtsuka et al. en [1] consideran adecuados para obtener buenas propiedades en los aceros ODS desarrollados.

Tabla 5.1: Contenido en oxígeno y Ex. O para las aleaciones ODS sinterizadas por SPS.

Aleación	%O	Ex. O
20-Al-ODS	0,23±0,05	0,17
20-Al-ODS-Ti	0,15±0,02	0,09
14-Al-ODS	0,21±0,03	0,16
14-Al-ODS-Ti	0,15±0,05	0,09

Para que se mantenga la nanoestructura del material después de los procesos de consolidación, hay que asegurar unos altos valores de microdeformaciones y un mínimo tamaño de dominio cristalino después de la molienda de alta energía. Durante los procesos de consolidación la activación térmica producida conduce a un aumento en el crecimiento del TDC. Éste fenómeno solo sucede cuando el valor las deformaciones internas del sistema empiezan a disminuir [2]. Solamente cuando el sistema esté relajado, el TDC empezará a crecer. Esta variación en los parámetros cristalográficos se puede observar cuando son comparados antes y después de la consolidación (Figura 5.2).

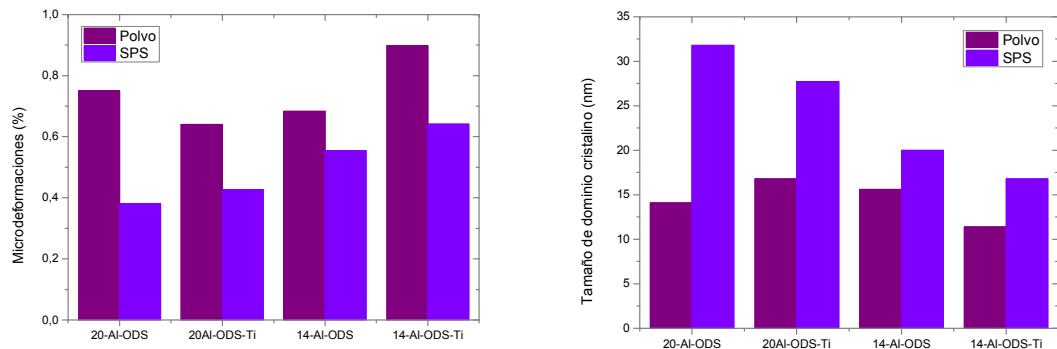


Figura 5.2: Comparación entre las microdeformaciones y el tamaño de dominio cristalino antes y después del SPS.

Las microdeformaciones de las muestras de SPS han disminuido su valor con respecto a las alcanzadas tras la realización de la molienda, debido a la relajación del sistema producido por el aporte de energía del proceso de SPS. Como consecuencia, se produce un aumento en el TDC de las muestras tras la consolidación, siendo este aumento más significativo en las aleaciones con un 20% en peso de Cr. Aun así, los valores finales obtenidos para las aleaciones ODS desarrolladas, pueden seguir considerándose como sistemas nanoestructurados.

5.1.2 Caracterización química y estructural de los aceros ferríticos ODS consolidados por HIP

Al realizar la consolidación del polvo encapsulado en vacío, se consiguen mantener casi constantes los niveles de O, N y C que tenía el polvo tras la molienda. Aun así, como en HIP no se produce la evaporación de las impurezas superficiales como ocurre en SPS, los niveles de O aumentan (Figura 5.3).

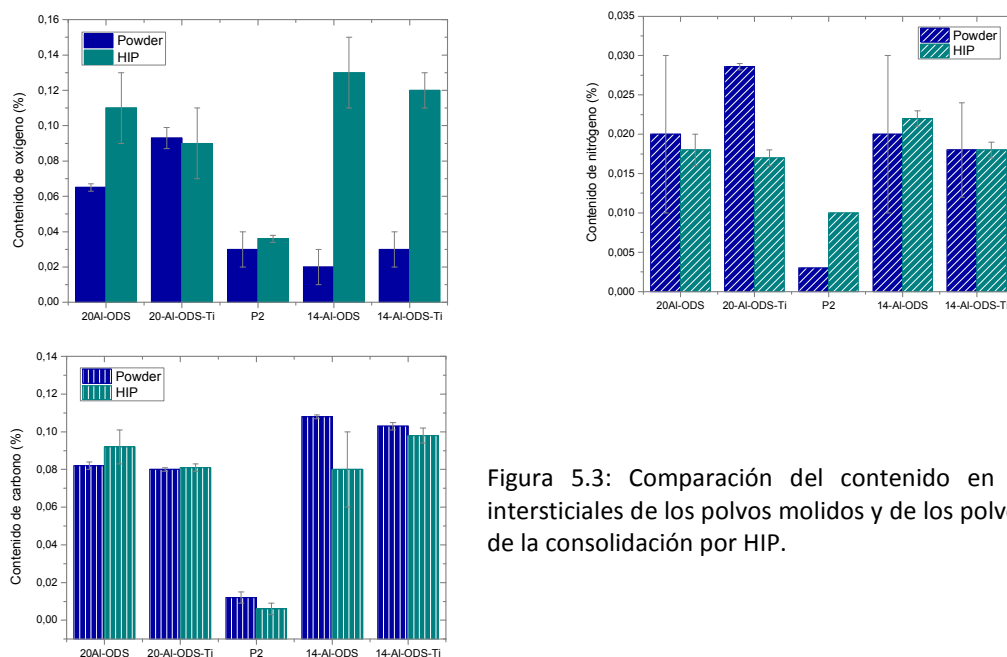


Figura 5.3: Comparación del contenido en elementos intersticiales de los polvos molidos y de los polvos después de la consolidación por HIP.

Aun teniendo este aumento en el contenido de oxígeno, los valores de Ex. O de las muestras sinterizadas por HIP son inferiores a los encontrados la bibliografía [1] (Tabla 5.2). Con la caracterización de los nanoprecipitados formados, se valorará si el Ex. O afecta realmente a la formación de los nano-óxidos necesarios para mejorar las propiedades mecánicas del material.

Tabla 5.2: Contenido en oxígeno y Ex. O para las aleaciones ODS sinterizadas por HIP.

Aleación	%O	Ex. O
20-Al-ODS	0,11±0,02	0,06
20-Al-ODS-Ti	0,08±0,02	0,03
14-Al-ODS	0,13±0,02	0,08
14-Al-ODS-Ti	0,12±0,01	0,07

Comparando los parámetros cristalográficos del polvo molido y de las piezas después de la consolidación por HIP (Figura 5.4) se puede ver que las microdeformaciones van a disminuir mucho su valor y como consecuencia el TDC va a aumentar en gran medida. Esta variación tan grande de estos dos parámetros se debe a la extraordinaria activación de la difusión, proporcionada al aplicar presión y temperatura simultáneamente durante 4 h.

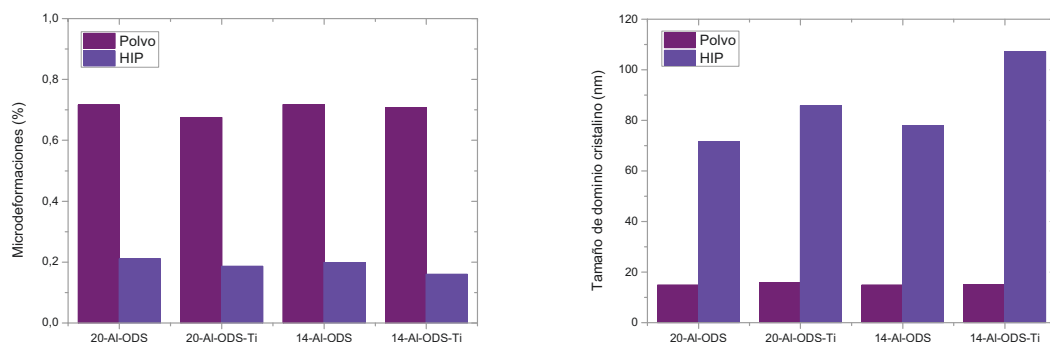


Figura 5.4: Comparación entre las microdeformaciones y el tamaño de dominio cristalino antes y después del HIP.

Es de esperar que las propiedades finales reflejen la diferencia que hay en los fenómenos de difusión si se comparan las muestras procesadas por SPS y por HIP (Figura 5.5).

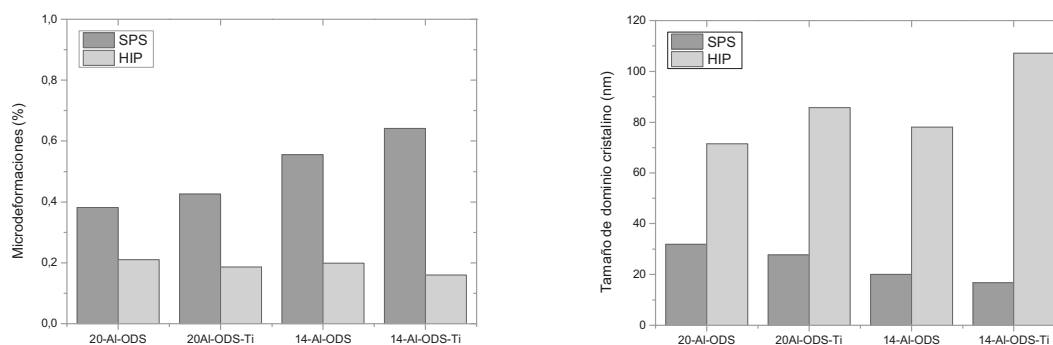


Figura 5.5: Comparación entre las $\mu\epsilon$ y el TDC de las muestras consolidadas por SPS y por HIP.

5.2 ESTUDIO DE LA MICRO Y NANOESTRUCTURA DE LOS MATERIALES CONSOLIDADOS

5.2.1 Aspectos microestructurales

La Figura 5.6 y Figura 5.7 muestran las micrografías realizadas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) con detector de electrones retrodispersados, de las muestras sinterizadas por SPS. En la primera figura se muestran los polvos prealeados de partida P1 y P2.

Se pueden observar granos equiaxiales de entre 5-10 μm para el P1 y 15-20 μm para el P2. Estos diferentes tamaños de grano concuerdan el diferente tamaño de partícula que existe entre ambos polvos de partida, como se mostró en el Capítulo 4, donde el tamaño de partícula del P2 es casi el doble que el P1.

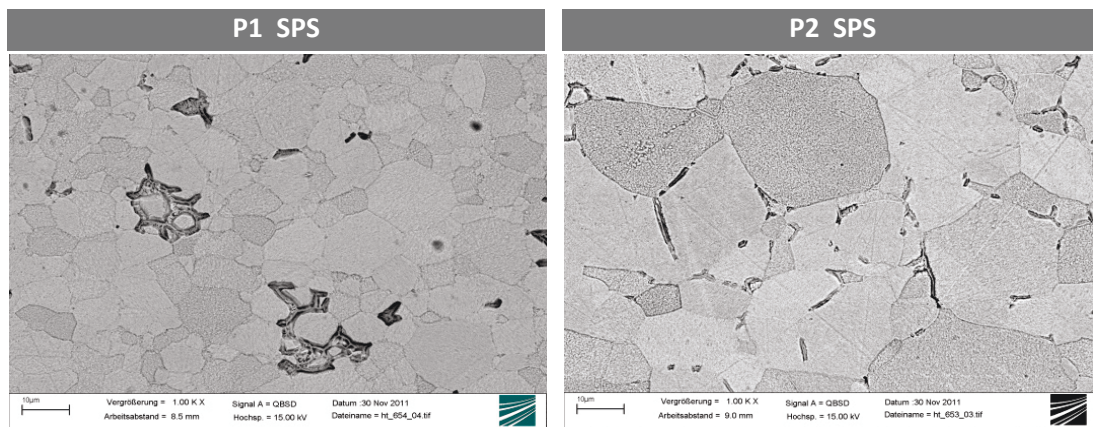


Figura 5.6: Micrografías de las aleaciones de partida P1 y P2 después de la consolidación con SPS.

En todas las aleaciones ODS que han sido procesadas por SPS (Figura 5.7) existe una característica común debido a la baja activación térmica proporcionada. Aunque es capaz de alcanzar una alta densificación, no favorece lo suficiente la difusión como para eliminar la textura altamente deformada que tienen los polvos antes de su consolidación. Por ello todos los aceros muestran unos granos deformados y alargados.

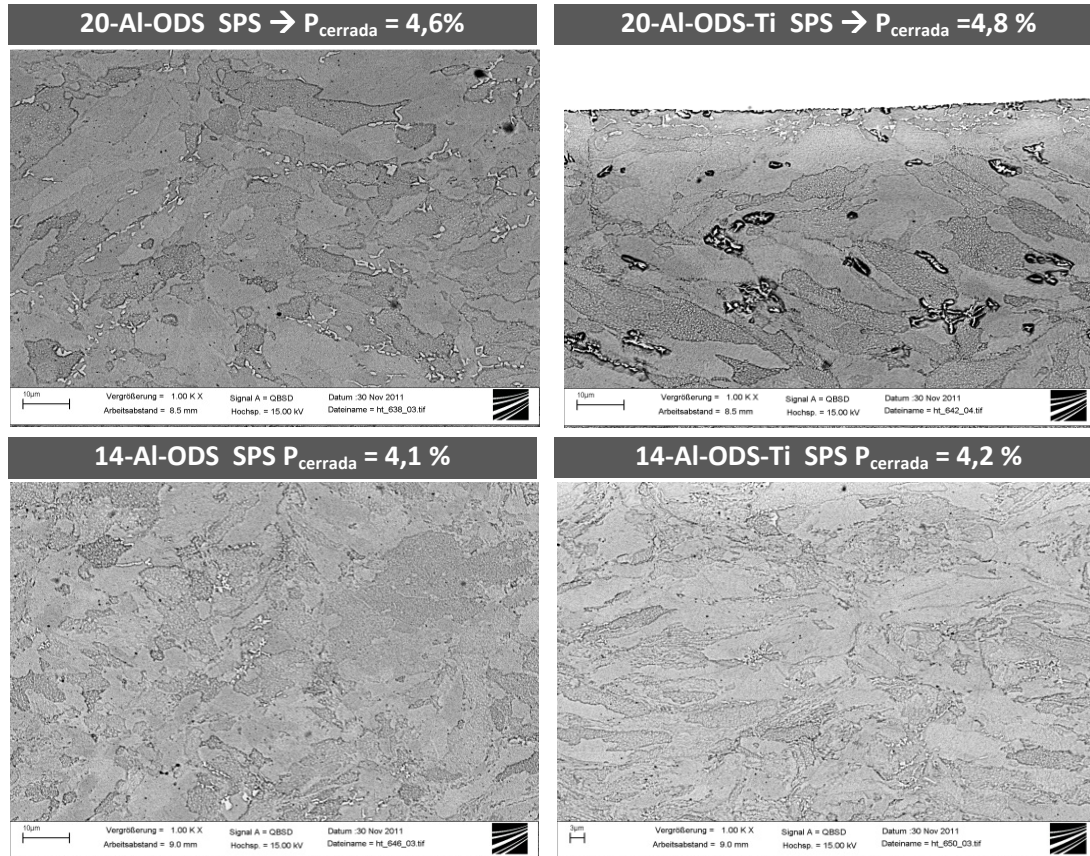


Figura 5.7: Micrografías de las aleaciones ODS después de la consolidación con SPS.

Los niveles de carbono medidos en estas aleaciones se traducen en una precipitación de carburos micrométricos, preferentemente localizados en borde de grano (Figura 5.8). Se puede ver en las micrografías que los carburos tienen forma irregular, siendo unos redondeados y otros más alargados, y que de manera general se agrupan formando racimos.

El tamaño de estos carburos varía de unos cientos de nanómetros a 4-5 micras de longitud. El análisis semicuantitativo realizado, permite aproximar la composición de los carburos. Pueden tratarse de carburos de Cr o carburos mixtos de Cr-W con estequiometría MC y M_6C . Este tipo de carburos son muy comunes en las aleaciones ODS que han sido sinterizadas por SPS o por HIP [3-6].

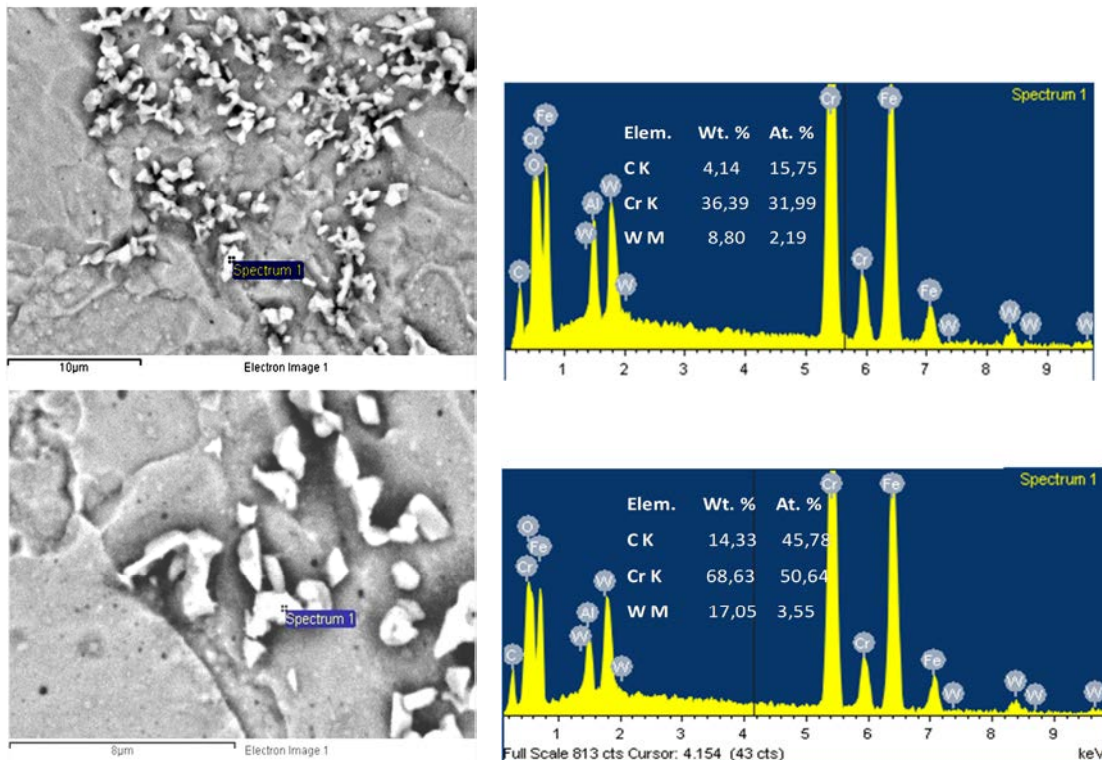


Figura 5.8: Detalle de los carburos de las aleaciones 20-Al-ODS (arriba) y 14-Al-ODS (abajo) y sus correspondientes espectros EDS.

Las muestras sinterizadas mediante HIP presentan una microestructura (Figura 5.9) muy parecida a las aleaciones sinterizadas por SPS. Pese a que el tiempo de consolidación de esta técnica es superior al empleado en el SPS, este sigue sin ser suficiente para poder eliminar la forma de los granos heredada de la molienda de alta energía.

Este método de consolidación también favorece la formación de carburos localizados preferentemente en borde de grano, aunque en esta ocasión se observan también otros carburos más pequeños y redondeados, tal como se puede ver en la micrografía de la aleación Al-14-ODS-Ti HIP. La Figura 5.10 muestra en mayor detalle la morfología de los carburos.

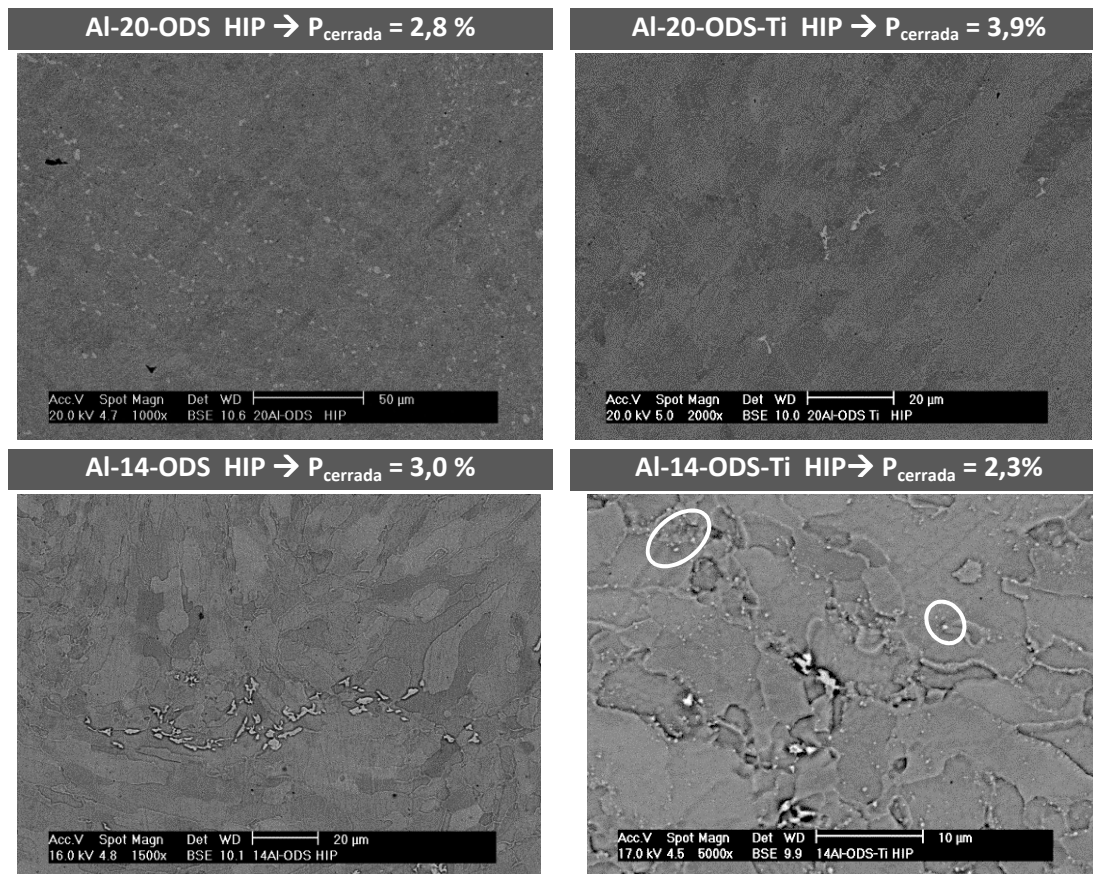


Figura 5.9: Micrografías de las aleaciones ODS después de la consolidación con HIP.

Los análisis EDS muestran que los precipitados más pequeños (señalados en las imágenes), cuyas dimensiones están entre los 200 y 500 nanómetros, están compuestos principalmente por W y Ti, pudiendo ser carburos mixtos formados durante el proceso de consolidación. Por otro lado, los carburos más grandes (hasta 4-5 micras) que se ven en la imagen de la muestra Al-14-ODS-Ti se corresponden con los detectados anteriormente en las aleaciones procesadas por SPS, es decir, son carburos mixtos de Cr-W.

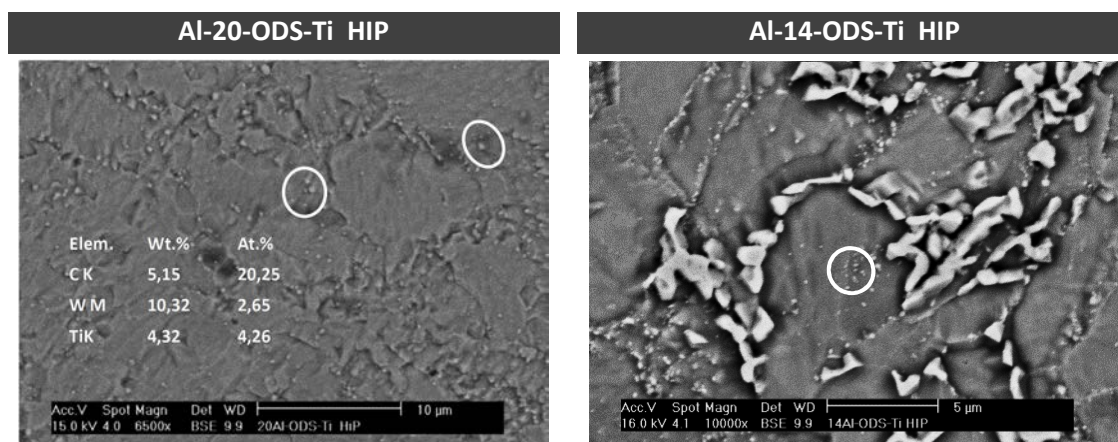


Figura 5.10: Detalle de los carburos de las aleaciones 20-Al-ODS-Ti y 14-Al-ODS-Ti procesadas por HIP y resultados de los espectros de EDS realizados para los carburos señalados.

Con el fin de conocer el grado de anisotropía y evaluar el tamaño de grano de los aceros consolidados, se realizaron estudios a través de la técnica de *Electron Backscattering Diffraction* (EBSD).

Los mapas de orientación cristalográfica con figura de polo inverso (IPF) permiten estudiar la anisotropía de las muestras y los mapas de color (UGC) analizar el tamaño de grano. Mediante esta técnica, las zonas fuertemente deformadas (con alta densidad de dislocaciones) pueden presentar problemas de identificación debido a la baja intensidad de las bandas de Kikuchi ya que los defectos de la red, hacen que los patrones de Kikuchi se degraden y sean más difíciles de indexar. Además existen otros factores que pueden alterar la calidad de la indexación, como son la presencia de otras fases o subestructuras con tamaño inferior a la resolución del método.

La Figura 5.11 muestra los mapas IPF donde cada color mostrado en el mapa, representa una orientación cristalográfica de acuerdo con el triángulo de direcciones que aparece en cada imagen. La gran variedad de colores en los diferentes mapas mostrados, indican que las muestras procesadas por SPS son isotrópicas, característica que tienen en general todas los materiales desarrolladas por pulvimetalurgia [7].

Hay que recordar que la indexación de estos mapas de EBSD se ha realizado únicamente para la fase ferrita, por lo que las zonas que no tengan dicha fase, no serán correctamente indexadas y aparecerán en los mapas como zonas punteadas de muchos colores.

Algunas de estas zonas están señaladas con flechas negras en la Figura 5.11, para las aleaciones 14-Al-ODS y 20-Al-ODS-Ti. Estas zonas no indexadas pertenecen a los carburos mixtos MC y M_6C [8] que se han observado también en las imágenes de SEM (Figura 5.9).

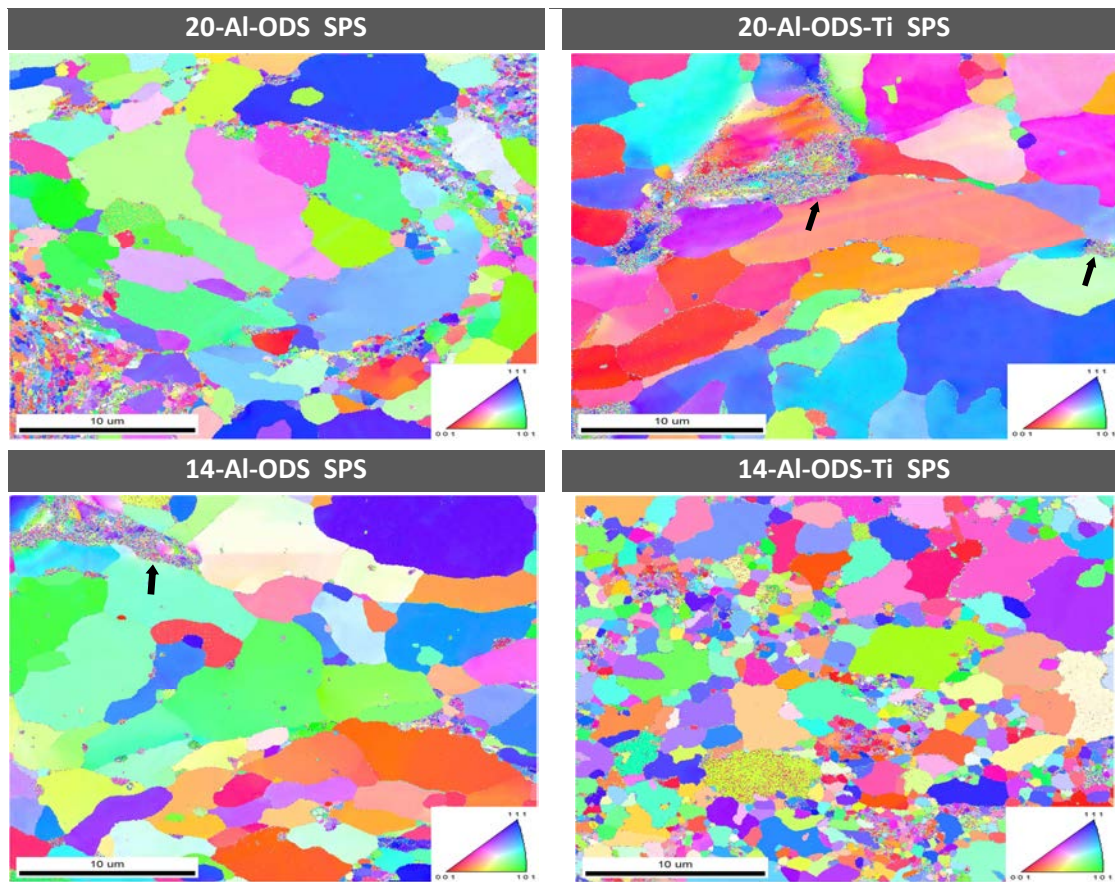


Figura 5.11: Mapas IPF de orientación cristalográfica para las aleaciones ODS sinterizadas por SPS.

Aunque con los mapas IPF se puede ver también el tamaño de grano de la muestra, es conveniente usar los mapas UGC, ya que en estos mapas, cada grano va a tener asignado un color diferente, independientemente de la orientación cristalográfica de cada uno.

De esta forma se puede obtener una mejor distribución del tamaño de grano del área examinada. La Figura 5.12 muestra los mapas UGC y los histogramas para cada aleación estudiada.

En estos mapas, las zonas no indexadas se muestran en blanco (flechas negras en las aleaciones 14-Al-ODS y 20-Al-ODS-Ti) y corresponden exactamente con las zonas punteadas de los mapas IPF de la Figura 5.11.

Se puede apreciar, tanto en los mapas como en los histogramas que se obtiene una distribución multimodal muy común en los materiales consolidados por SPS [9, 10]. Se van a poder medir granos del orden de las decenas de nanómetros y otros alrededor de las 10 micras.

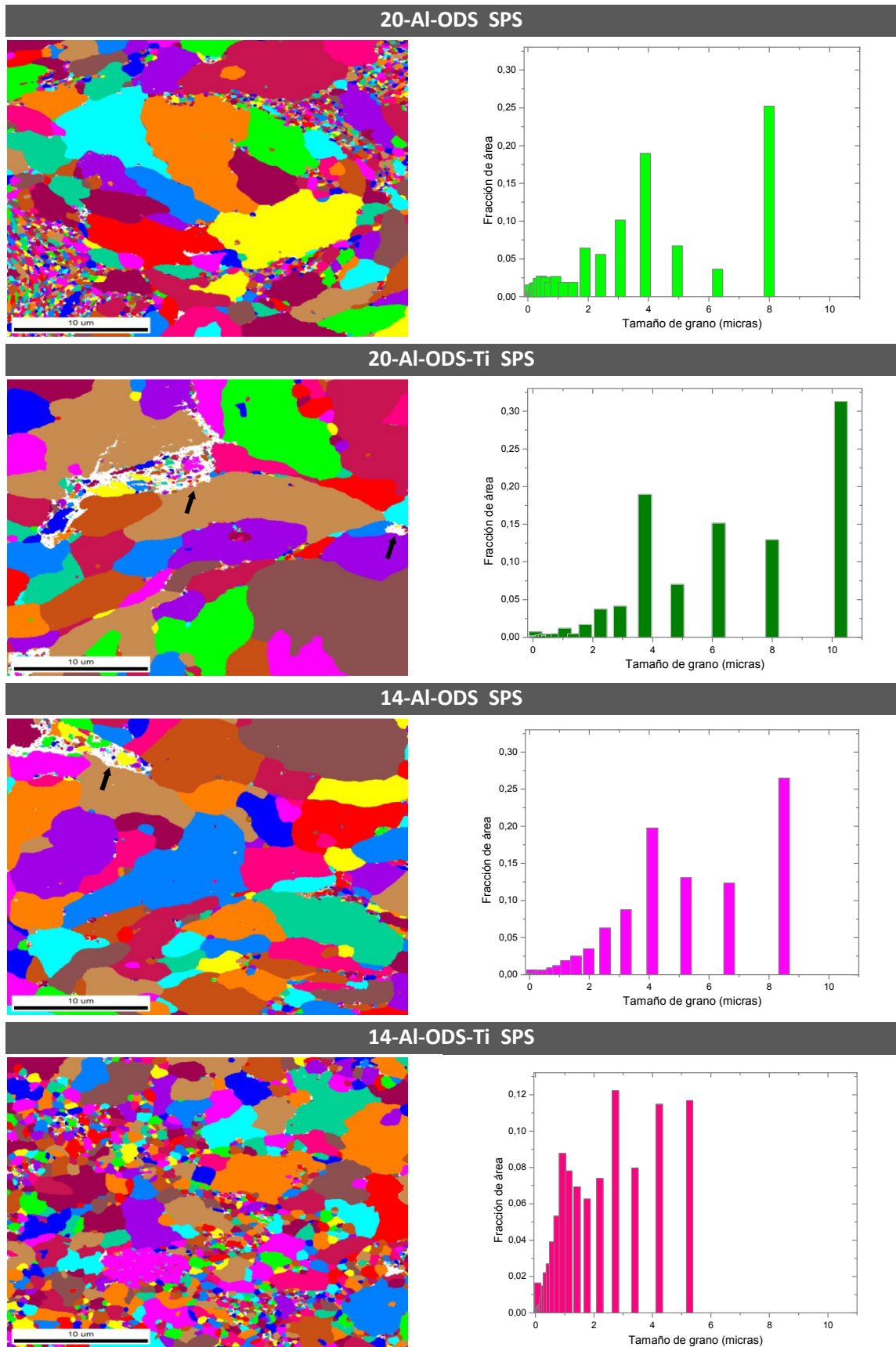


Figura 5.12: Mapas UGC y representación por histogramas de la distribución de tamaño de grano para las aleaciones ODS sinterizadas por SPS.

Esta diferente distribución de tamaño de grano en una misma muestra se debe a los fenómenos de recuperación y recrystalización, que se dan siempre en materiales sometidos a una deformación plástica severa y que son posteriormente tratados térmicamente. En todas las aleaciones procesadas se ha generado un crecimiento de grano no uniforme debido principalmente al proceso de molienda de alta energía, ya que se va a producir un grado de deformación diferente en cada partícula. Durante la aleación mecánica, no se puede asegurar una composición uniforme de las partículas que van colisionando, soldándose y fracturándose de forma repetida. Así la cantidad de elementos de aleación en solución sólida o precipitados, junto al proceso de molienda en sí, condicionan el grado de deformación que se alcanza en cada una de ellas. Por ello los fenómenos de recrystalización no serán uniformes en toda la pieza procesada.

La deformación producida va a generar dislocaciones y defectos puntuales en el sistema que durante la recuperación del material, en las primeras etapas del tratamiento térmico, van a recombinarse. Esta nueva ordenación conduce solo a la formación de subgranos, y no va a producir cambios en la microestructura. Los subgranos generados tienen bordes de muy bajo ángulo ($1-5^\circ$) que se diferencian entre ellos en solo uno o dos grados de disorientación [11]. Un ejemplo de esto se puede ver en la Figura 5.13 donde se comparan los mapas de *desorientación* o IQ, en los cuáles se aprecian los bordes de granos con distintos ángulos de rotación, con los mapas IPF y UGC mostrados anteriormente para la aleación Al-14-ODS_SPS.

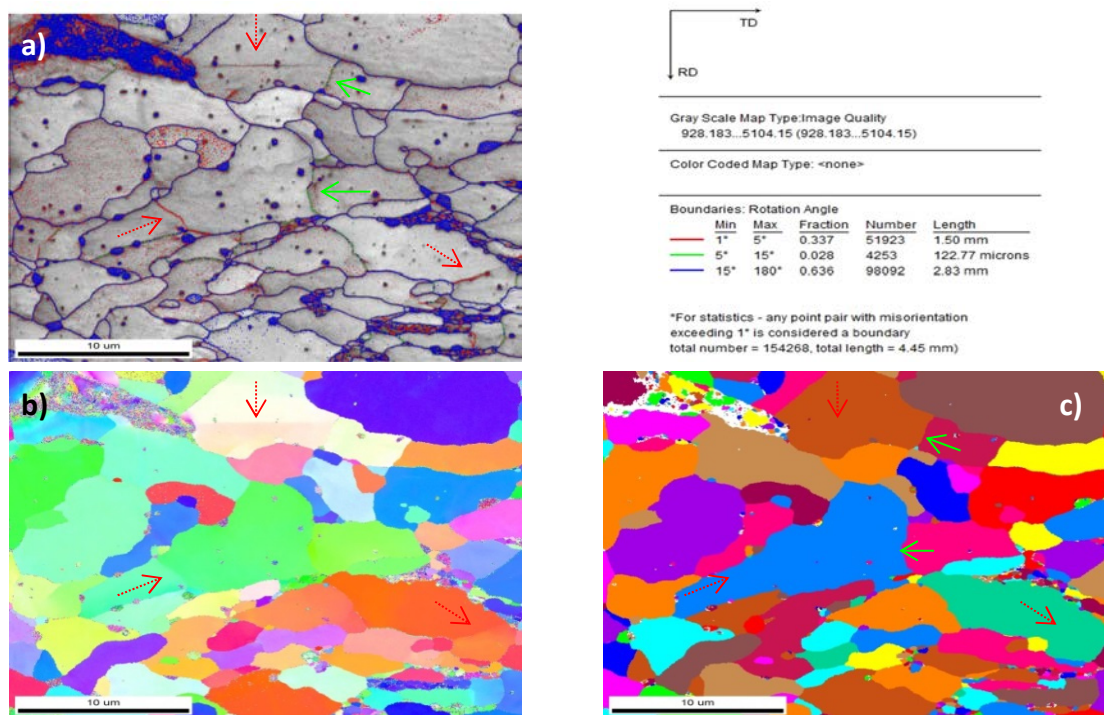


Figura 5.13: a) mapa IQ con distinto ángulo de rotación de bordes, b) mapa IPF y c) mapa UGC para la aleación Al-14-ODS_SPS.

En el mapa IQ los bordes de grano con ángulos de rotación bajos, entre $1-5^\circ$ (marcados en rojo), pertenecen a los subgranos generados durante la recuperación. Al tener bajos ángulos de rotación solo se van a ver en este mapa, ya que no se van a considerar granos. En este caso, es a partir de una disorientación de 5° cuando los bordes (marcados en verde) van constituir realmente granos y se van a apreciar en ambos mapas. De esta forma se pueden ver los sistemas de subgranos que se han formado durante la recuperación del material pero que no llegan a progresar a granos cuando el material sigue bajo tratamiento térmico.

Si se sigue aumentando la temperatura y el tiempo de calentamiento del material, se puede producir el fenómeno de recrystalización. Durante esta etapa se produce una nucleación heterogénea de granos equiaxiales y libres de deformación alrededor de los granos deformados ya existentes y sobre puntos de alta deformación como bordes de grano, hasta que los nuevos granos absorben de forma gradual toda la matriz deformada [12]. Estos nuevos granos recrystalizados son los que tienen un menor tamaño en los mapas que se muestran en la Figura 5.12. Como se ha dicho, durante el procesos de molienda cada partícula ha alcanzado un distinto grado de deformación por lo que el material alcanza en cada zona una etapa de recrystalización diferente. Así algunas zonas puede que solo hayan experimentado la recuperación, otras recrystalización sin apenas crecimiento de grano y otras donde el grano incluso haya crecido mucho. Todo esto sería indicativo de que el grado de deformación, en general, ha sido muy alto, y por lo tanto la T_r es muy baja. Además también puede ser indicativo de que en ciertas zonas existan precipitados grandes que hayan favorecido la nucleación heterogénea, acelerando la formación de núcleos nuevos y disminuyendo también la T_r .

El balance ocurrido entre la recuperación, recrystalización y crecimiento de grano unido a los gradientes locales de temperatura que se generan durante la consolidación por SPS dan una gran heterogeneidad microestructural a las muestras [13].

Los mapas IPF obtenidos para las aleaciones procesadas por HIP (Figura 5.14) van a mostrar también una alta isotropía, ya que en la consolidación por HIP se ejerce presión en todas las direcciones, por lo que la muestra resultante no va a tener una orientación cristalográfica preferente. En este caso, también se van a observar algunas zonas no indexadas (señaladas con flechas negras) se pueden corresponder con los carburos mixtos de Cr-W vistos con anterioridad a través de SEM. La mayor rugosidad observada en las aleaciones que contienen un 20% en peso de Cr, se debe a la preparación superficial de las muestras, que en este caso ha sido de peor calidad.

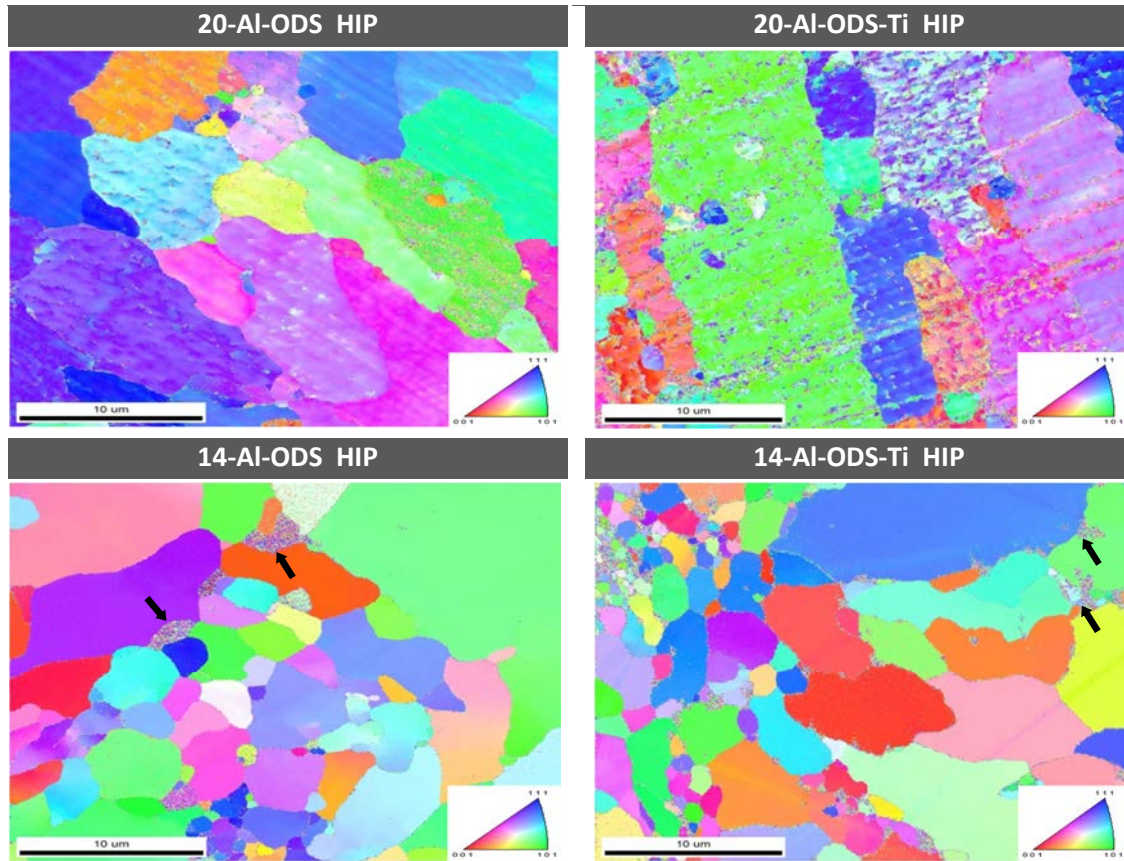


Figura 5.14: Mapas IPF de orientación cristalográfica para las aleaciones ODS sinterizadas por HIP.

En cuanto al tamaño de grano que deja la técnica de HIP en las muestras procesadas, cabe esperar que sea superior al obtenido por SPS dado que se han favorecido los procesos de difusión. Esto se puede apreciar en la Figura 5.15 donde se muestran los mapas UGC obtenidos tras la inspección de las muestras sinterizadas por HIP. A simple vista se confirma que estas aleaciones tienen un mayor tamaño de grano que las sinterizadas por SPS, sobre todo en la aleación Al-14-ODS-Ti_HIP. Esta diferencia de tamaño de grano y su distribución entre las muestras procesadas por las dos técnicas estudiadas, se debe fundamentalmente a la diferencia en el tiempo de consolidación que existe entre ambos procesos. El tiempo empleado en sinterizar una muestra mediante HIP, en este caso es al menos 240 veces superior al tiempo necesario para sinterizar una muestra por SPS. Esto ha permitido por tanto que durante el proceso de HIP el material alcance de forma generalizada la etapa de crecimiento de grano.

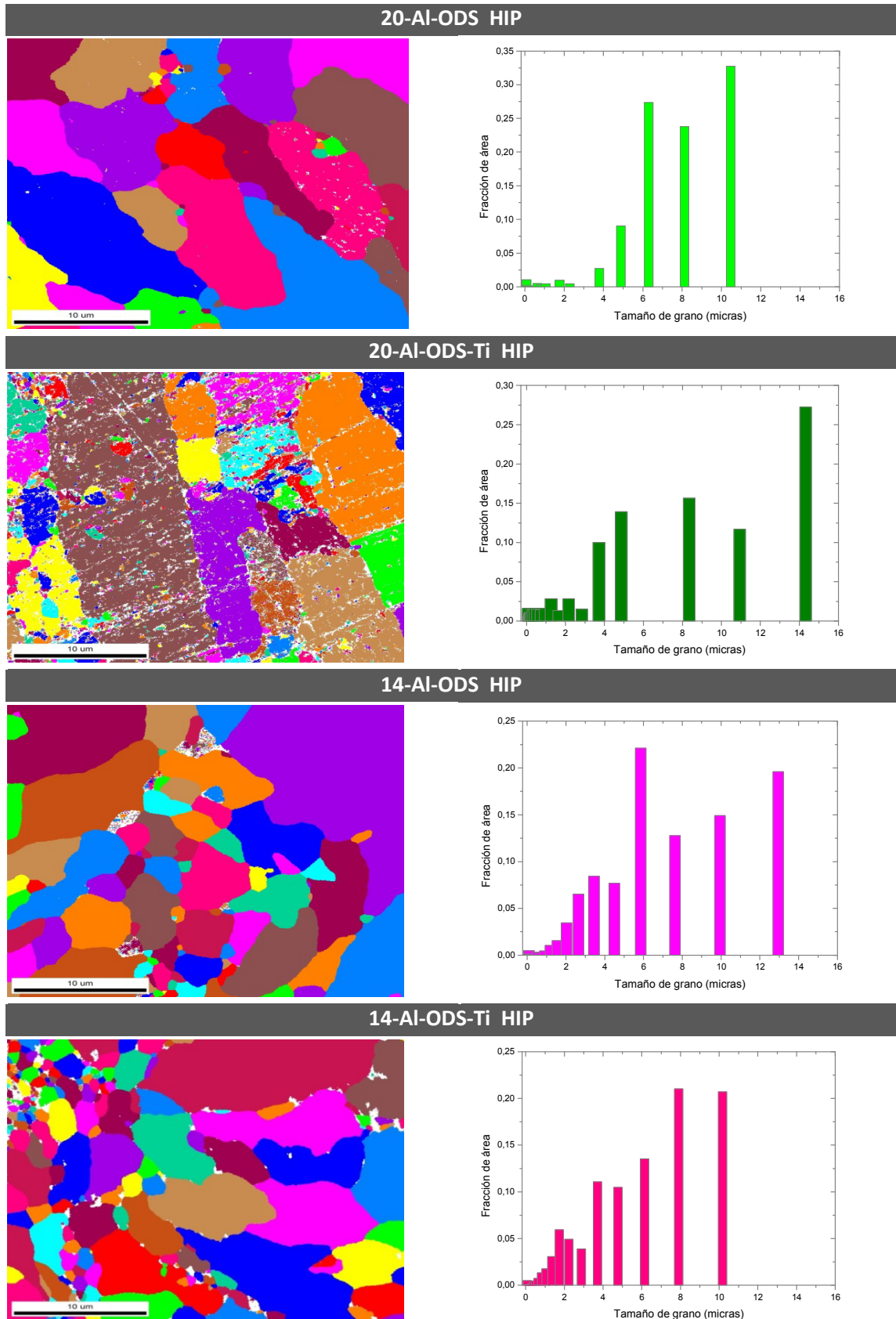


Figura 5.15: Mapas UGC y representación por histogramas de la distribución de tamaño de grano para las aleaciones ODS sinterizadas por HIP.

5.2.2 Análisis de los precipitados mediante difracción de rayos X y TEM

Las propiedades finales de los aceros ODS están estrechamente unidas a la dispersión de los precipitados que se han desarrollado durante la consolidación. Tanto su distribución, tamaño y naturaleza química van a condicionar su comportamiento.

Con el fin de identificar los compuestos que se han podido formar durante el proceso de consolidación, se evaluaron las piezas obtenidas mediante difracción de rayos X. La Figura 5.16 muestra los difractogramas de las aleaciones sinterizadas por SPS.

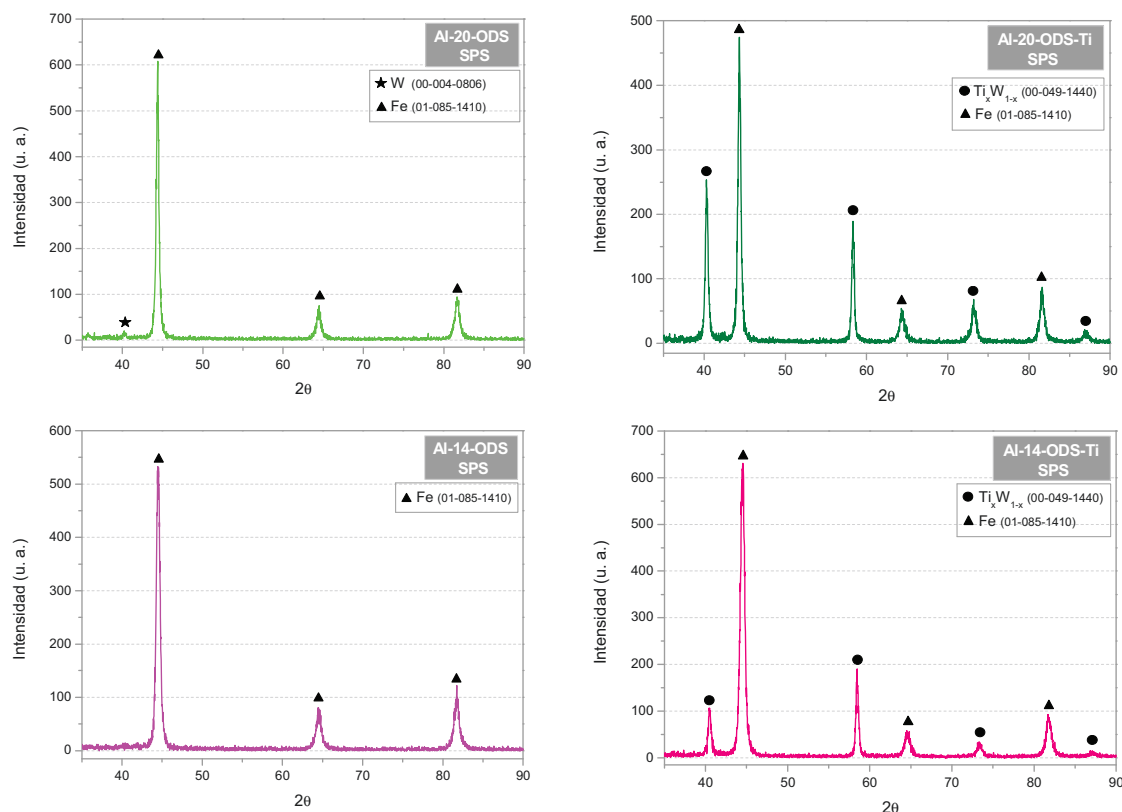


Figura 5.16: Difractogramas de las aleaciones sinterizadas por SPS.

Para las aleaciones que no contienen Ti, se obtiene un difractograma similar al obtenido en el polvo (visto anteriormente en el Capítulo 4 apartado 4.2.3). La aleación Al-20-ODS muestra, además de los picos de difracción de la ferrita, el pico más intenso del W, por tenerlo añadido de forma elemental y no estar completamente en solución sólida, a diferencia de la aleación Al-14-ODS que solo tiene los picos de difracción de la ferrita. Sin embargo, las aleaciones con Ti van a formar un compuesto intermetálico de Ti y W (Ti_xW_{1-x}) que no se vio cuando se analizó el polvo. Como este intermetálico se forma tanto en el acero en el que el W está en el prealeado como en el que es añadido de forma elemental, es indicativo de que en ambos casos este elemento se puede encontrar disuelto en la ferrita.

En los difractogramas obtenidos de las muestras de HIP (Figura 5.17) se puede ver que las cuatro aleaciones procesadas tienen en común los picos de difracción del compuesto con fórmula Fe_4Y . Además, las muestras con un 20% en peso de Cr van a tener también un compuesto de Fe-W (Fe_2W).

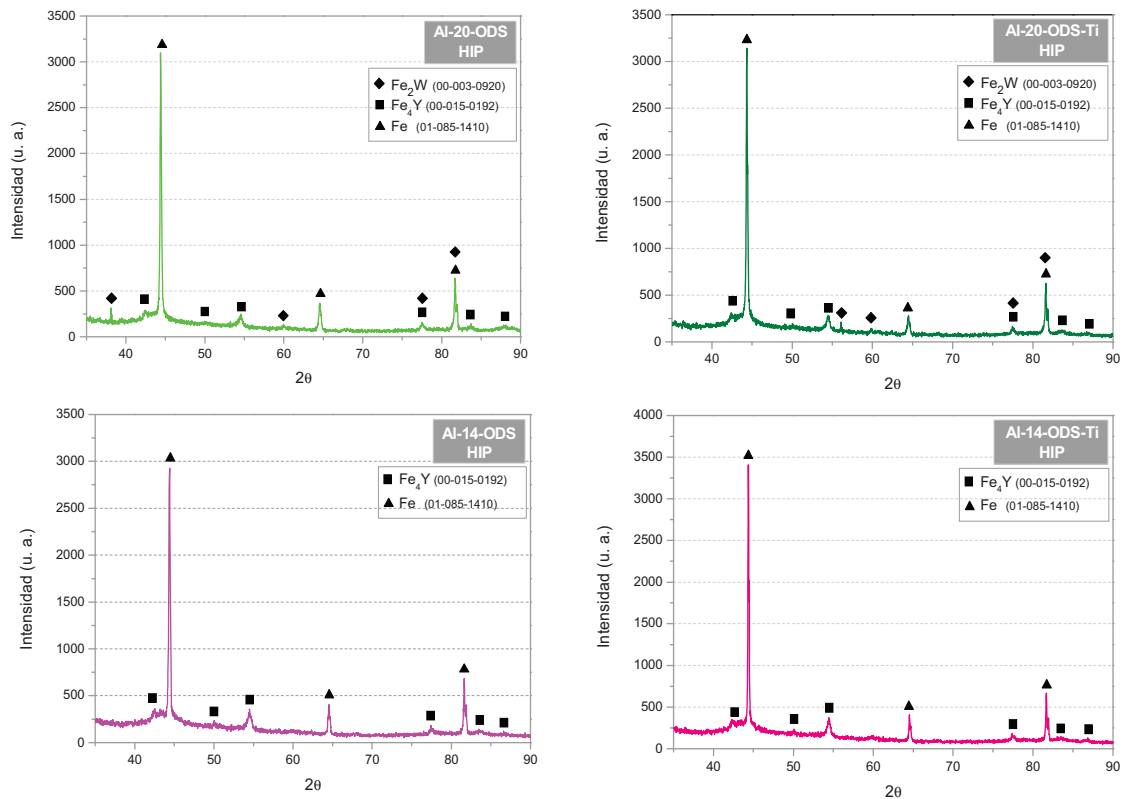


Figura 5.17: Difractogramas de las aleaciones sinterizadas por HIP.

Para poder conocer la naturaleza química de los nanoprecipitados que se han desarrollado en las aleaciones procesadas, hizo falta examinar cada aleación mediante distintas técnicas de microscopía electrónica de transmisión (TEM). Las Figura 5.18-5.21 muestran los nanoprecipitados encontrados mediante el examen realizado a las aleaciones sinterizadas mediante SPS y alguna de sus composiciones. Atendiendo a la composición química, se pueden identificar en estas aleaciones, seis tipos de nanoprecipitados:

- **Tipo 1:** El análisis EDS revela que estas partículas contienen (Y, Al, O). Tienen tamaños comprendidos entre 10 y 50 nm y morfología esférica. Su localización está tanto en borde de grano como en el interior del grano.
- **Tipo 2:** La composición de estos nanoprecipitados es de (Y_xO_y) y tienen un tamaño muy similar al de las partículas de tipo 1. Su localización preferente es en borde de grano, aunque también existen algunas en el interior de los granos.

- Tipo 3 y Tipo 3': Estos dos tipos de partículas tienen una estequiometría de $(\text{Ti}_x\text{W}_{1-x})$, pero se diferencian en que la partícula tipo 3 contiene además cierto porcentaje de O. El tamaño de estas partículas es superior a las anteriores, estando alrededor de 50 y 75 nm respectivamente. Estos nanoprecipitados no están localizadas en borde de grano.
- Tipo 4: Las partículas de este tipo contienen (Ti_xO_y) y su tamaño y localización son muy parecidos a las partículas de tipo 3.
- Tipo 5: Estas partículas no se van a considerar nanoprecipitados ya que su tamaño está entre 400 -850 nm y tiende a formar racimos, pareciendo incluso de mayor tamaño y están enriquecidos con Cr.
- Tipo 6: Estos nanoprecipitados son también de un tamaño superior a los demás (100-200 nm) y están compuestos únicamente por Al_xN_y . Su morfología va a ser angulosa, característica de los nitruros de aluminio.

Hay que tener en cuenta que no todos los tipos de nanoprecipitados que se acaban de describir, se han podido observar en todas las aleaciones examinadas, aunque esto no quiere decir que no existan en las mismas. Aun así, se va a hacer un análisis más detallado de las partículas encontradas en cada aleación.

Las micrografías a)-e) que pertenecen a la aleación Al-20-ODS_SPS muestran la microestructura general de este tipo de aleaciones ODS, donde se pueden ver nanoprecipitados de muchos tamaños diferentes, localizados muchos de ellos en borde de grano y otros en el interior de los granos.

Se pueden apreciar perfectamente las dislocaciones que se han generado durante el proceso de molienda y la posterior consolidación, y como muchos de los nanoprecipitados están pinzando o anclando dichas dislocaciones. Además se puede ver, sobre todo en la imagen e), que la distribución de los nanoprecipitados no es totalmente heterogénea a lo largo de toda la muestra, ya que van a existir zonas con una gran cantidad de ellos y otras zonas sin apenas nanoprecipitados.

En esta aleación se han encontrado nanoprecipitados del Tipo 1 y del Tipo 2, estando los primeros localizados en un borde de grano y los segundos en el interior.

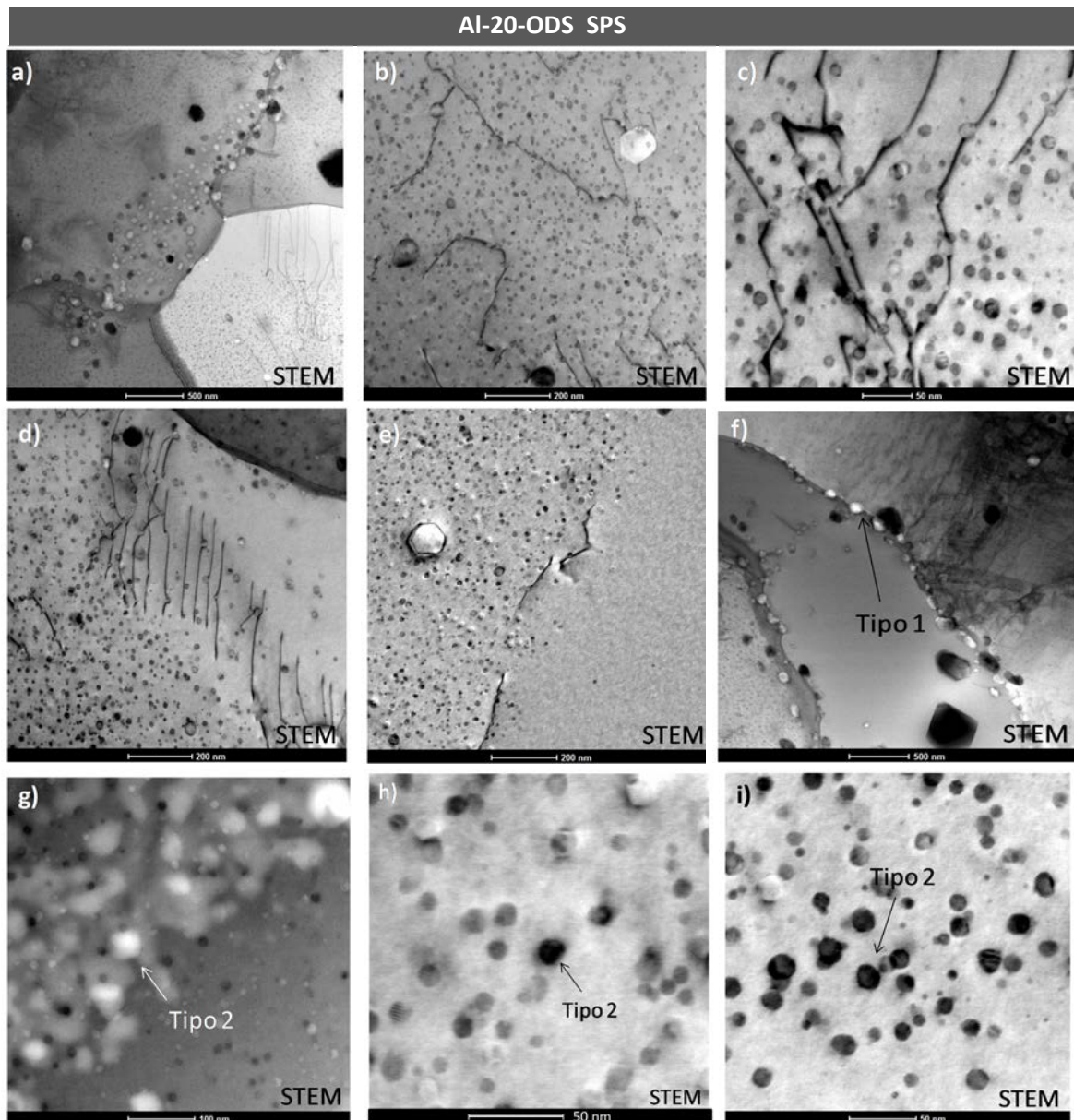


Figura 5.18: Micrografías de TEM para la aleación Al-20-ODS sinterizada mediante SPS.

En la aleación 20-Al-ODS-Ti_SPS se han detectado otros tipos de partículas. En este caso se han encontrado nanoprecipitados del Tipo 1 y 2, pero además, al ser una aleación que contiene Ti, se han podido encontrar precipitados del Tipo 3 y 4. La composición de los precipitados 3 confirma el compuesto encontrado por difracción de rayos X (Figura 5.16). En esta aleación se ha podido comprobar también la existencia de los carburos de cromo observados mediante SEM (Figura 5.7 y Figura 5.8) gracias a la identificación de los precipitados Tipo 5. En las imágenes h) e i) se aprecian con más detalle algunas de las partículas encontradas.

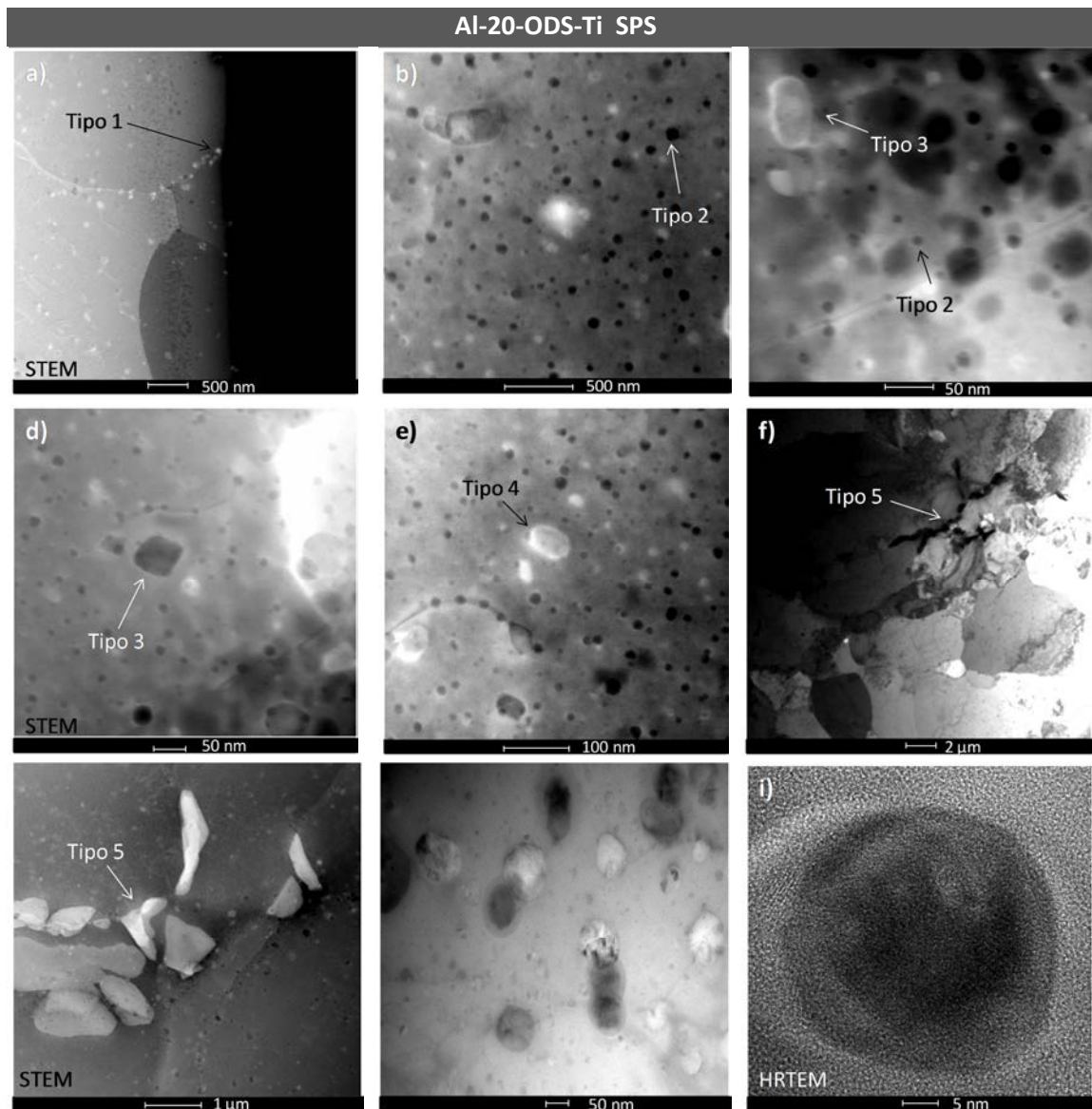


Figura 5.19: Micrografías de TEM para aleación 20-Al-ODS-Ti sinterizada mediante SPS.

La aleación 14-Al-ODS_SPS muestra solo las partículas etiquetadas como Tipo 6 (AlN). A la imagen c) se le realizó un perfil de composición que se corresponde con la imagen d) confirmándose que estas partículas están compuestas por Al y N. La formación de estos nitruros se debe principalmente a la contaminación de N que se adquiere durante la molienda de alta energía. La micrografía e) muestra con mayor detalle algunos de los nanoprecipitados detectados en esta aleación.

Finalmente, en la muestra 14-Al-ODS-Ti_SPS se han podido observar nanoprecipitados de Tipo 1, Tipo 2, Tipo 3', Tipo 5 y Tipo 6. El haber encontrado en esta aleación partículas del tipo 3' confirma de nuevo el resultado obtenido mediante DRX el cual indica la existencia de compuestos de fórmula (Ti_x-W_{1-x}) , tal como pasó con la aleación 20-Al-ODS-Ti_SPS. La imagen e) muestra un análisis mediante EFTEM de la imagen d), confirmando una vez más que los precipitados Tipo 5, están enriquecidos con Cr.

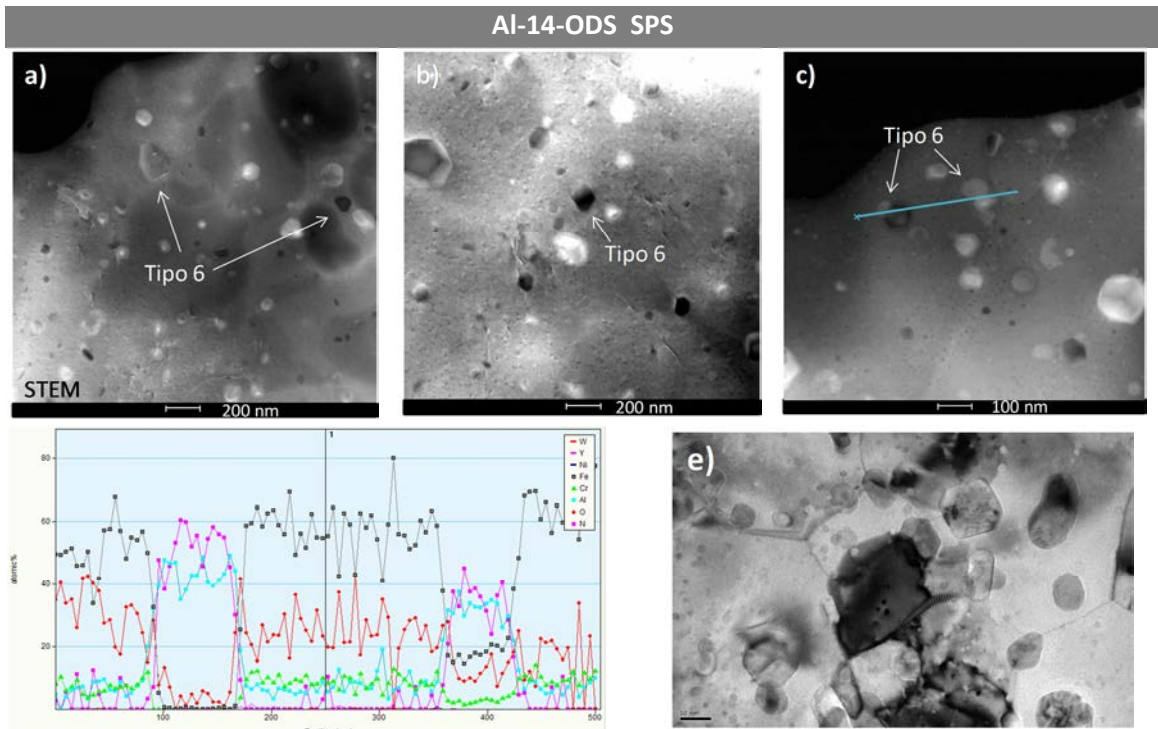


Figura 5.20: Micrografías de TEM para aleación 14-Al-ODS sinterizada mediante SPS.

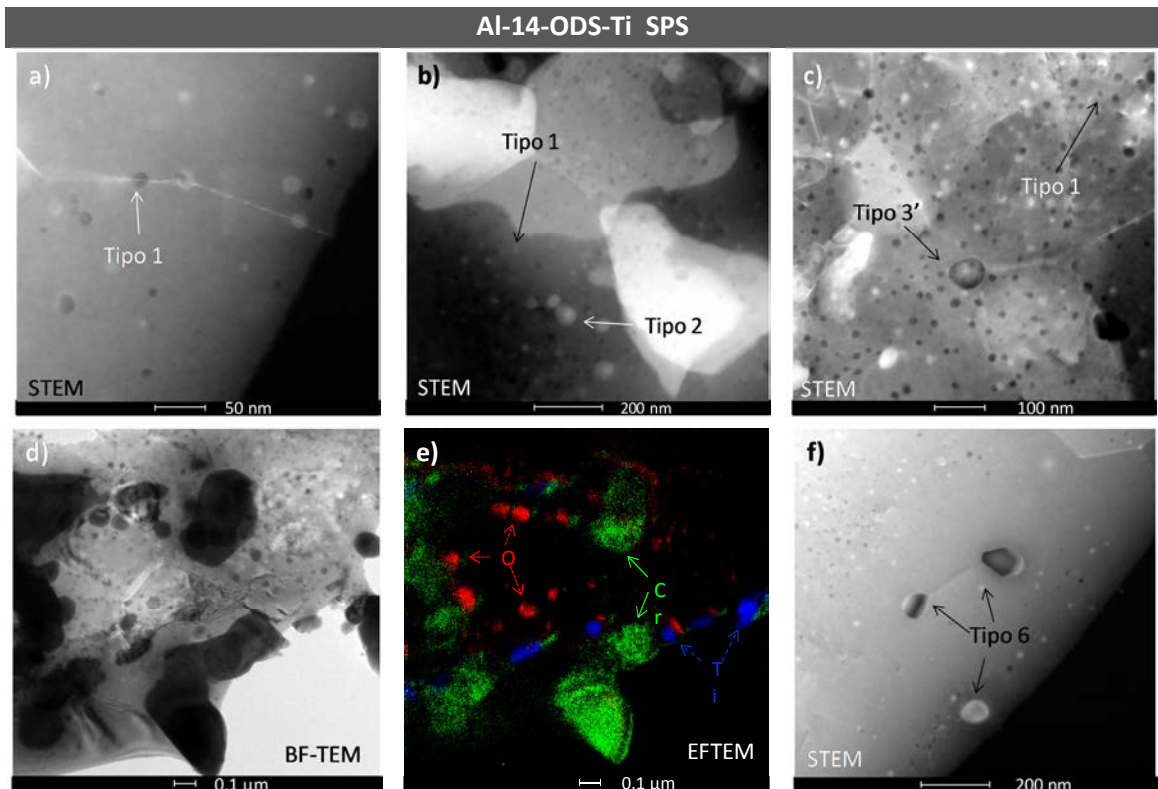


Figura 5.21: Micrografías de TEM para la aleación 14-Al-ODS-Ti sinterizada mediante SPS.

Con el fin de intentar identificar la estructura cristalina de los nanoprecipitados encontrados en las aleaciones examinadas, se realizaron algunas imágenes HRTEM con análisis de imagen de FFT sobre algunas de las partículas. Esto se hizo únicamente en las partículas cuya composición es del tipo Y-Al-O por tener un menor tamaño y ser, por tanto, más probable que actúen evitando el movimiento de las dislocaciones generadas en el material [5, 14].

La Figura 5.22 muestra estos análisis en varias de las partículas examinadas. Estudiando los ángulos y la distancia atómica interplanar se ve que estos nano-óxidos se pueden ajustar a las típicas estructuras de óxidos complejos como: $Y_2Al_5O_{12}$ garnet (YAG) con estructura cúbica, $Y_2Al_4O_9$ (YAM) con estructura monoclinica o $YAlO_3$ (YAP) tipo perovskita.

Para que estos óxidos mixtos se formen, el óxido de itrio se debe transformar en compuestos Y-Al-O durante la molienda y la posterior consolidación de los polvos [14, 15]. Si durante la molienda se descompone el óxido de itrio, se produciría una oxidación preferente del Al y el Y con respecto al resto de elementos presentes dada su mayor afinidad por el oxígeno. Se comprueba que la formación de los óxidos complejos Y-Al-O evita que se precipiten óxidos Y-Ti-O tal y como propone R. Kasada et al. en [18].

La coherencia con la matriz ferrítica de las nanopartículas de este tipo de estequiometría (YAM, YAP y YAG), no sólo depende de su estructura cristalina, sino que también se ha comprobado que depende de su tamaño. Así, otros trabajos [15-17], muestran precipitados tipo YAM mayores de 20 nm que tienden a ser esféricos e incoherentes con la matriz. Sin embargo las partículas menores de 10 nm muestran mayor grado de coherencia con esta.

Considerando estos estudios y las imágenes de los nano-óxidos Y-Al-O analizados, se verifica que tienen diferente grado de coherencia con la matriz según sea su tamaño (figura 5.19). En los precipitados más grandes se puede detectar una morfología tipo *core-shell* donde el núcleo sería el óxido complejo Y-Al-O y la concha estaría enriquecida por otro catión de la red.

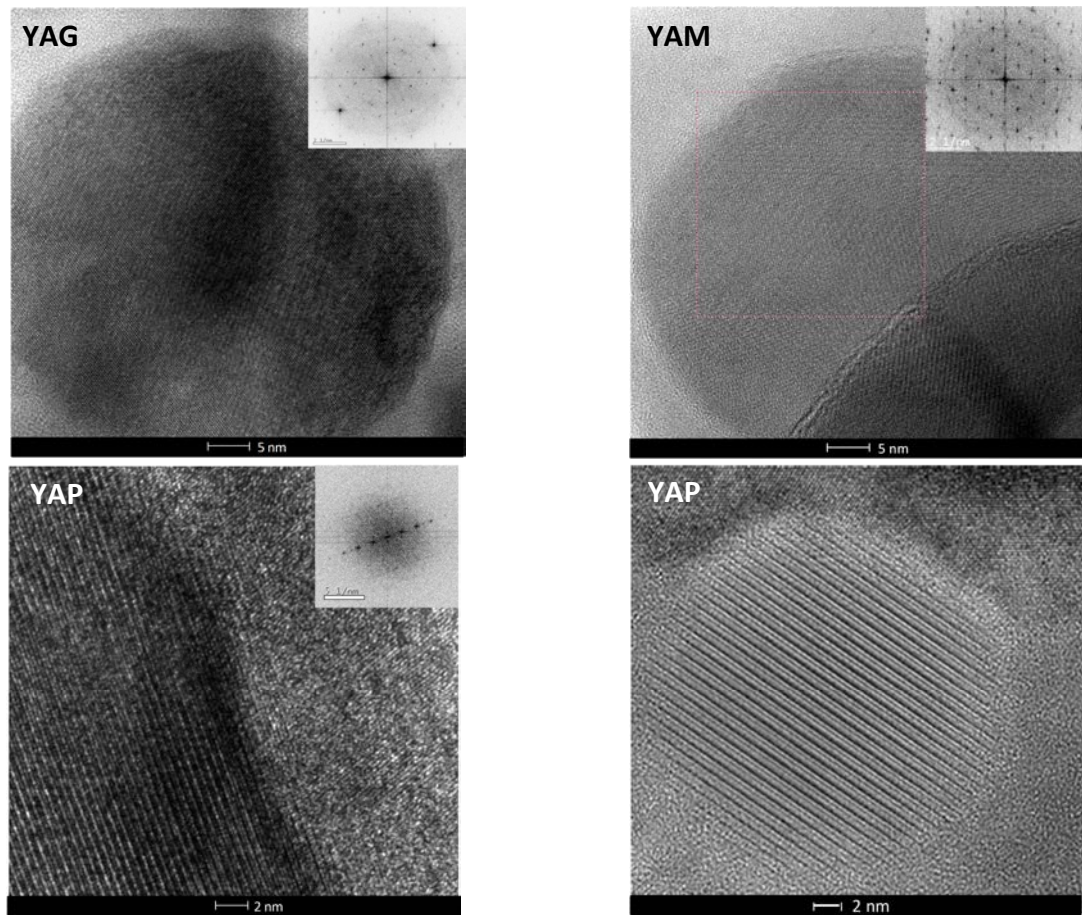


Figura 5.22: Imágenes de HRTEM obtenidas de las aleaciones Al-14-ODS-Ti_SPS y Al-20-ODS-Ti_SPS.

Analizando las aleaciones sinterizadas mediante HIP (Figura 5.23-5.24), se han podido identificar también varios tipos diferentes de nanoprecipitados. A continuación se detalla la naturaleza química de alguno de ellos:

- **Tipo I:** Este tipo de partículas coincide con el Tipo 1 de las encontradas en las muestras de SPS. Están enriquecidas con Y-Al además de contener oxígeno. Su tamaño está también entre 10 y 50 nm y no tienen una localización preferente.
- **Tipo II:** Estos nanoprecipitados (de tamaño entre 15 y 50 nm) tienen en su composición mayoritariamente Al y cierto porcentaje de oxígeno, por lo que se puede tratar de partículas de alúmina (Al_2O_3) que se han formado al sinterizar los polvos.
- **Tipo III:** Los nanoprecipitados de este tipo coinciden en composición con los tipo 3 vistos anteriormente en las muestras de SPS, por lo que contienen W y Ti. En este caso el tamaño parece ligeramente superior, siendo aproximadamente de 100 nm.

Aunque, mediante TEM, no se han mostrado los precipitados enriquecidos con Cr para estas aleaciones (Tipo 5 en las aleaciones SPS), se sabe que también se han formado en estos materiales ya que se pudieron observar mediante el examen realizado mediante SEM (Figura 5.8).

En la primera imagen de la aleación Al-20-ODS_HIP, se muestra una visión más general de este material, donde se aprecian, aparte de los nanoprecipitados formados, las dislocaciones generadas durante todo el proceso. En las micrografías b) y c) se pueden ver los nanoprecipitados analizados, siendo éstos de Tipo I y Tipo II respectivamente.

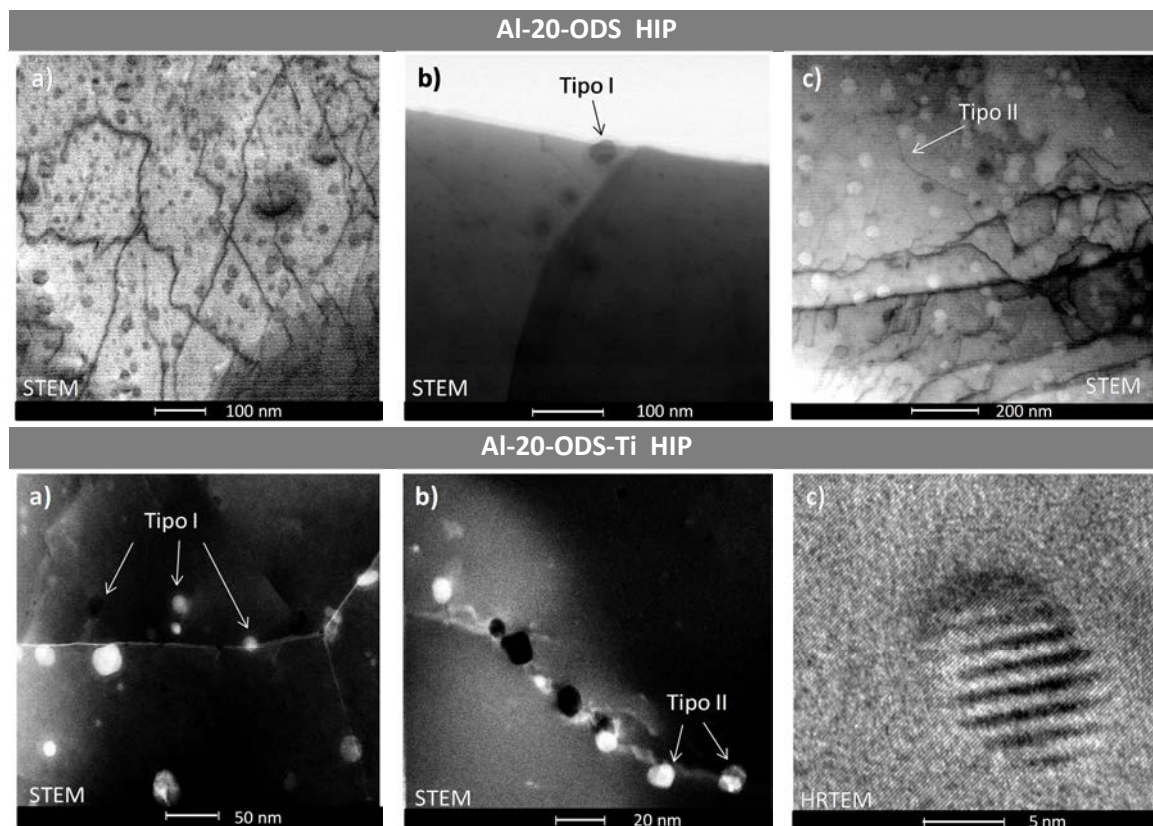


Figura 5.23: Micrografías de TEM para la aleaciones con 20% Cr sinterizadas mediante HIP.

Estos dos tipos de nanoprecipitados también se han podido ver en la aleación Al-20-ODS-Ti_HIP. La imagen c) muestra con más detalle la morfología y tamaño de una partícula. En este caso, esta partícula tiene una forma menos esférica y un tamaño por debajo de los 10 nm en su dimensión más pequeña. Esto puede indicar que se trata de una partícula coherente o semi coherente con la matriz, tal como ya se ha explicado anteriormente.

Otros ejemplos de las dislocaciones generadas se pueden observar en las imágenes a) y b) de la muestra Al-14-ODS_HIP, donde además se puede ver en b) como algunos nanoprecipitados están sobre dichas dislocaciones y bordes de grano, provocando el llamado efecto *pinning*.

Este fenómeno puede verse también en la micrografía a) de la última aleación estudiada, donde un nanoprecipitado de Tipo I está situado en el centro donde confluyen tres bordes de grano. En esta aleación se ha podido encontrar las partículas de Tipo III, situadas también en borde de grano.

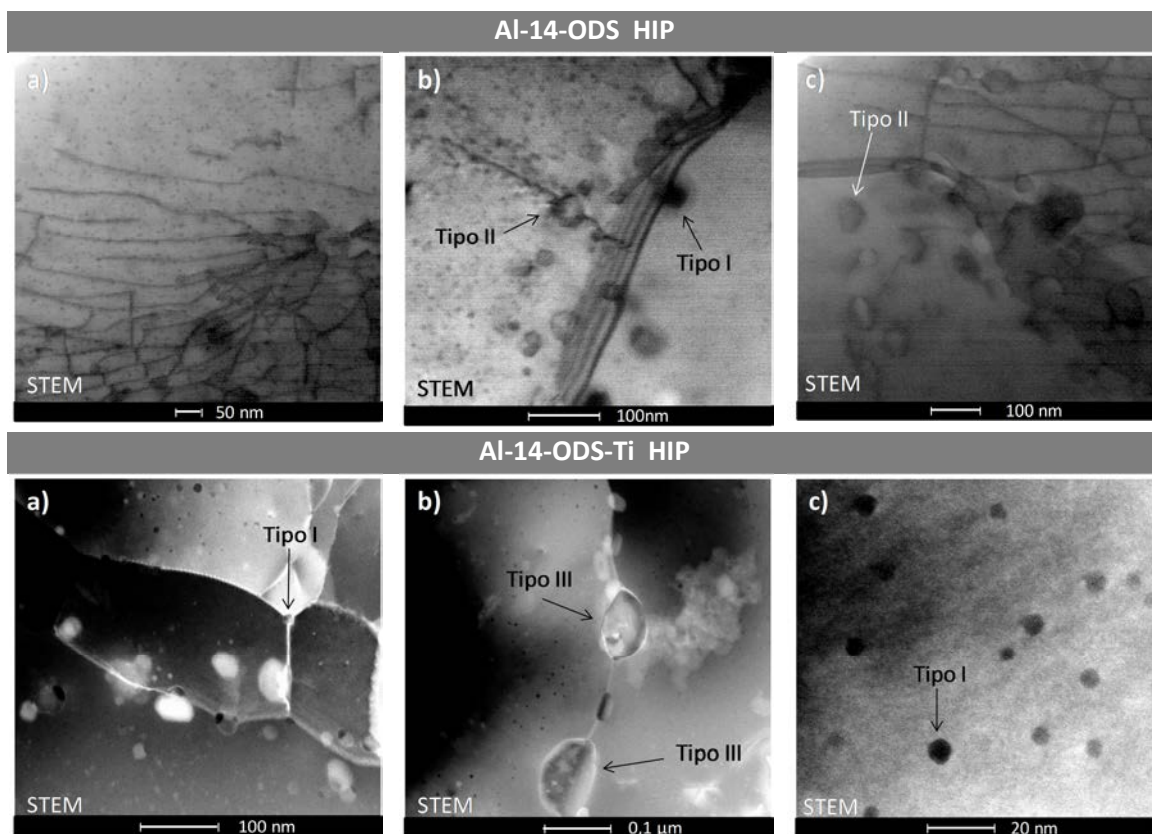


Figura 5.24: Micrografías de TEM para la aleación 14% Cr sinterizadas mediante HIP.

A pesar de que, en la mayoría de la literatura consultada [14-19] los ODS desarrollados con una composición similar a la empleada en esta tesis doctoral se han consolidado con técnicas de extrusión en caliente, se encuentran nanoprecipitados de composición, tamaño y localización semejante a los obtenidos en este trabajo. Por tanto, con los resultados obtenidos mediante el análisis microestructural realizado con técnicas de TEM se ha podido verificar que, la aleación mecánica de alta energía junto con las dos técnicas de consolidación utilizadas en este trabajo permiten desarrollar partículas a escala nanométrica que posibilitan las propiedades adecuadas en el material.

En principio, con ambos procesos de consolidación se han formado nanoprecipitados de composición similar, independientemente de los parámetros utilizados en los dos procesos de molienda de alta energía. Incluso el contenido en elementos intersticiales

final de los polvos obtenidos en cada uno de ellos ha sido suficiente para conseguir la formación de los nano-óxidos.

Pero, si se compara la distribución del tamaño de los nanoprecipitados encontrados (menores de 100 nm, que son los más efectivos a la hora de inhibir el movimiento de las dislocaciones y bordes de grano) para cada método de consolidación (Figura 5.21), se puede ver que se presenta un mayor número de nanoprecipitados en los aceros ODS consolidados por SPS, y que además éstos tienen un tamaño ligeramente inferior a los nanoprecipitados encontrados en los aceros ODS consolidados por HIP.

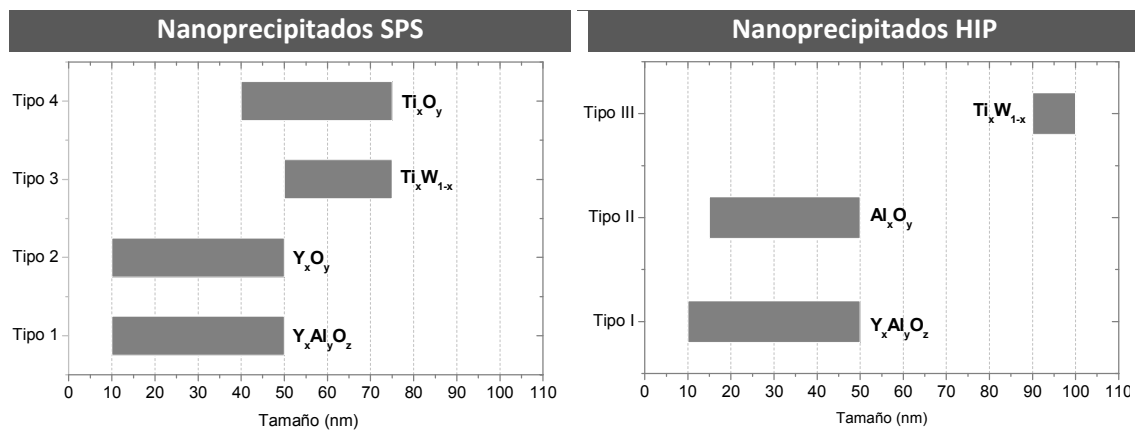


Figura 5.25: Distribución de tamaño de los nanoprecipitados analizados en los aceros ODS consolidados.

La diferencia de tamaño de los nanoprecipitados analizados, junto con la diferente microestructura y tamaño de grano de los aceros consolidados por los dos métodos estudiados, va a verse reflejada en las propiedades mecánicas que se van a evaluar y explicar en el siguiente capítulo.

BIBLIOGRAFÍA

1. S. Ohtsuka, S. Ukai, M. Fujiwara, T. Kaito and T. Narita, *Improvement of 9Cr-ODS martensitic steel properties by controlling excess oxygen and titanium contents*. Journal of Nuclear Materials, 2004. vol. 329–333, Part A (0): pp. 372-376.
2. L. Fuentes-Pacheco and M. Campos, *Microalloying in sintered steels by mechanical alloying: evolution of nanostructure during attrition and thermal stability*. Powder Metallurgy, 2012. vol. 55 (4): pp. 287-293.
3. M.A. Auger, V. de Castro, T. Leguey, A. Muñoz and R. Pareja, *Microstructure and mechanical behavior of ODS and non-ODS Fe–14Cr model alloys produced by spark plasma sintering*. Journal of Nuclear Materials, 2013. vol. 436 (1–3): pp. 68-75.
4. M.A. Auger, V. de Castro, T. Leguey, M.A. Monge, A. Muñoz and R. Pareja, *Microstructure and tensile properties of oxide dispersion strengthened Fe–14Cr–0.3Y₂O₃ and Fe–14Cr–2W–0.3Ti–0.3Y₂O₃*. Journal of Nuclear Materials, 2013. vol. 442 (1–3, Supplement 1): pp. S142-S147.
5. P. He, M. Klimenkov, R. Lindau and A. Möslang, *Characterization of precipitates in nano structured 14% Cr ODS alloys for fusion application*. Journal of Nuclear Materials, 2012. vol. 428 (1–3): pp. 131-138.
6. V. de Castro, T. Leguey, M.A. Auger, S. Lozano-Perez and M.L. Jenkins, *Analytical characterization of secondary phases and void distributions in an ultrafine-grained ODS Fe–14Cr model alloy*. Journal of Nuclear Materials, 2011. vol. 417 (1–3): pp. 217-220.
7. T. Grosdidier, D. Goran, G. Ji and N. Llorca, *On the processing of hetero-nanostructured metals for improved strength/ductility balance by ECAP and SPS techniques*. Journal of Alloys and Compounds, 2010. vol. 504, Supplement 1 (0): pp. S456-S459.
8. H.R.Z. Sandim, R.A. Renzetti, A.F. Padilha, D. Raabe, M. Klimenkov, R. Lindau and A. Möslang, *Annealing behavior of ferritic–martensitic 9%Cr–ODS–Eurofer steel*. Materials Science and Engineering: A, 2010. vol. 527 (15): pp. 3602-3608.
9. X. Boulnat, D. Fabregue, M. Perez, M.H. Mathon and Y. de Carlan, *High-temperature tensile properties of nano-oxide dispersion strengthened ferritic steels produced by mechanical alloying and spark plasma sintering*. Metallurgical and Materials Transactions A, 2013. vol. 44 (A): pp. 2461.
10. X. Boulnat, M. Perez, D. Fabregue, T. Douillard, M.H. Mathon and Y. de Carlan, *Microstructure evolution in nano-reinforce ferritic steel processed by mechanical alloying and spark plasma sintering*. Metallurgical and Materials Transactions A, 2013. vol. 45 (3): pp. 1485 - 1497.
11. W.F. Hosford, *Physical Metallurgy*. Second Edition ed, ed. C. Press. 2010, Florida. xvii, 423 p.
12. R.W.K. Honeycombe, *The plastic deformation of metals*. Second edition ed, ed. E. Arnold. 1984, London. 483 p.

13. T. Grosdidier, G. Ji and S. Launois, *Processing dense hetero-nanostructured metallic materials by spark plasma sintering*. Scripta Materialia, 2007. vol. 57 (6): pp. 525-528.
14. C.L. Chen, A. Richter, R. Kögler and G. Talut, *Dual beam irradiation of nanostructured FeCrAl oxide dispersion strengthened steel*. Journal of Nuclear Materials, 2011. vol. 412 (3): pp. 350-358.
15. L. Hsiung, M. Fluss, S. Tumey, J. Kuntz, B. El-Dasher, M. Wall, B. Choi, A. Kimura, F. Willaime and Y. Serruys, *HRTEM study of oxide nanoparticles in K3-ODS ferritic steel developed for radiation tolerance*. Journal of Nuclear Materials, 2011. vol. 409 (2): pp. 72-79.
16. P. Dou, A. Kimura, T. Okuda, M. Inoue, S. Ukai, S. Ohnuki, T. Fujisawa and F. Abe, *Polymorphic and coherency transition of Y-Al complex oxide particles with extrusion temperature in an Al-alloyed high-Cr oxide dispersion strengthened ferritic steel*. Acta Materialia, 2011. vol. 59 (3): pp. 992-1002.
17. L.L. Hsiung, M.J. Fluss and A. Kimura, *Structure of oxide nanoparticles in Fe-16Cr MA/ODS ferritic steel*. Materials Letters, 2010. vol. 64 (16): pp. 1782-1785.
18. R. Kasada, N. Toda, K. Yutani, H.S. Cho, H. Kishimoto and A. Kimura, *Pre- and post-deformation microstructures of oxide dispersion strengthened ferritic steels*. Journal of Nuclear Materials, 2007. vol. 367-370, Part A (0): pp. 222-228.
19. C.L. Chen, G.J. Tatlock and A.R. Jones, *Microstructural evolution in friction stir welding of nanostructured ODS alloys*. Journal of Alloys and Compounds, 2010. vol. 504, Supplement 1 (0): pp. S460-S466.

6

PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS ACEROS FERRÍTICOS ODS CONSOLIDADOS

6.1 EVALUACIÓN DEL ENDURECIMIENTO POR DISPERSIÓN DE ÓXIDOS.....	131
6.2 COMPORTAMIENTO A TRACCIÓN.....	134
6.3 EVALUACIÓN DE LA DEFORMACIÓN PLÁSTICA: ENSAYOS DE <i>SMALL PUNCH</i>	139
6.3.1 Efectos del procesado.....	139
6.3.2 Efectos de la temperatura	141
BIBLIOGRAFÍA	144

En el capítulo anterior se ha podido comprobar cómo los aceros ODS desarrollados en este trabajo tienen una población de nanoprecipitados de diferente naturaleza química, tamaño y localización cuyo objetivo es el de endurecer el material. En este capítulo se va a analizar la respuesta mecánica de estos materiales y por tanto, la validación del proceso desarrollado desde la molienda de alta energía de alta energía hasta la consolidación de los polvos. El comportamiento mecánico se va a correlacionar con la microestructura, valorando si la distribución de grano multimodal obtenida es favorable para conseguir mejoras en el comportamiento en servicio.

Los aceros ferríticos ODS han sido fabricados con el objetivo de combinar dureza, resistencia y ductilidad, no solo a temperatura ambiente si no también a ciertos rangos de temperaturas superiores y en determinadas condiciones ambientales. Es por ello que en este capítulo se pretende conocer estas propiedades mecánicas a través de distintos ensayos como el de dureza, tracción y *small punch* a temperatura ambiente y a 300°C.

6.1 EVALUACIÓN DEL ENDURECIMIENTO POR DISPERSIÓN DE ÓXIDOS

Los aceros desarrollados tienen una gran dispersión de nanoprecipitados repartidos por toda la microestructura, por tanto, se va a poder medir la dureza del material mediante indentaciones de baja carga. Estas medidas pueden ayudar a analizar las modificaciones microestructurales y la influencia que la dispersión de nanopartículas tiene en el endurecimiento y la estabilidad de los aceros desarrollados.

La Tabla 6.1 muestra los valores de microdureza para las aleaciones procesadas por SPS. Se puede ver claramente como todos los aceros ODS sinterizados tienen una mayor microdureza que los prealeados de partida (P1 y P2). Este hecho confirma que se ha producido un endurecimiento en las aleaciones ODS debido a la introducción de los elementos de aleación ya que favorecen la precipitación y el refinamiento del grano.

Tabla 6.1: Valores de microdureza medidos en las aleaciones sinterizadas por SPS y HIP.

SPS	P1	20-Al-ODS	20-Al-ODS-Ti	P2	14-Al-ODS	14-Al-ODS-Ti
HV _{0,2}	197±9	251±16	261±19	227±8	338±9	312±23
HIP	P1	20-Al-ODS	20-Al-ODS-Ti	P2	14-Al-ODS	14-Al-ODS-Ti
HV _{0,2}	--	290±5	307±5	236±3	298±4	304±5

Para estas aleaciones, en el caso de los materiales con 20 wt.% Cr la microdureza que presentan ambas aleaciones, con y sin Ti, son muy parecidas siendo

ligeramente superior la aleación que no tiene Ti en su composición. Esta ligera diferencia se puede deber a la diferente microestructura que pueden presentar ambas aleaciones. En la zona escaneada que se vio en la Figura 5.11 para la aleación 20-Al-ODS_SPS, se pueden apreciar varias zonas con un tamaño de grano nanométrico que coexisten con granos de mucho mayor tamaño. Si algunas de las indentaciones para medir la microdureza se realizaron sobre los granos de menor tamaño, se van a registrar mayores valores de microdureza. Aun así la dispersión de resultados obtenida no es muy grande. Las aleaciones con un 14wt.% Cr, se van a comportar de forma contraria: la que va a tener una mayor microdureza es la aleación que contiene Ti. Es este caso, la microestructura de esta aleación presenta claramente un menor tamaño de grano que la aleación sin Ti (Figura 5.11) por lo que es lógico que tenga mayores valores de microdureza. Estas diferencias en la dureza medida, también pueden deberse a la presencia de los carburos detectados en el capítulo 5. La Figura 6.1 muestra las indentaciones realizadas en cada muestra, donde se puede apreciar si la medida ha sido realizada sobre la matriz o sobre algún carburo, lo que puede afectar a las propiedades medidas.

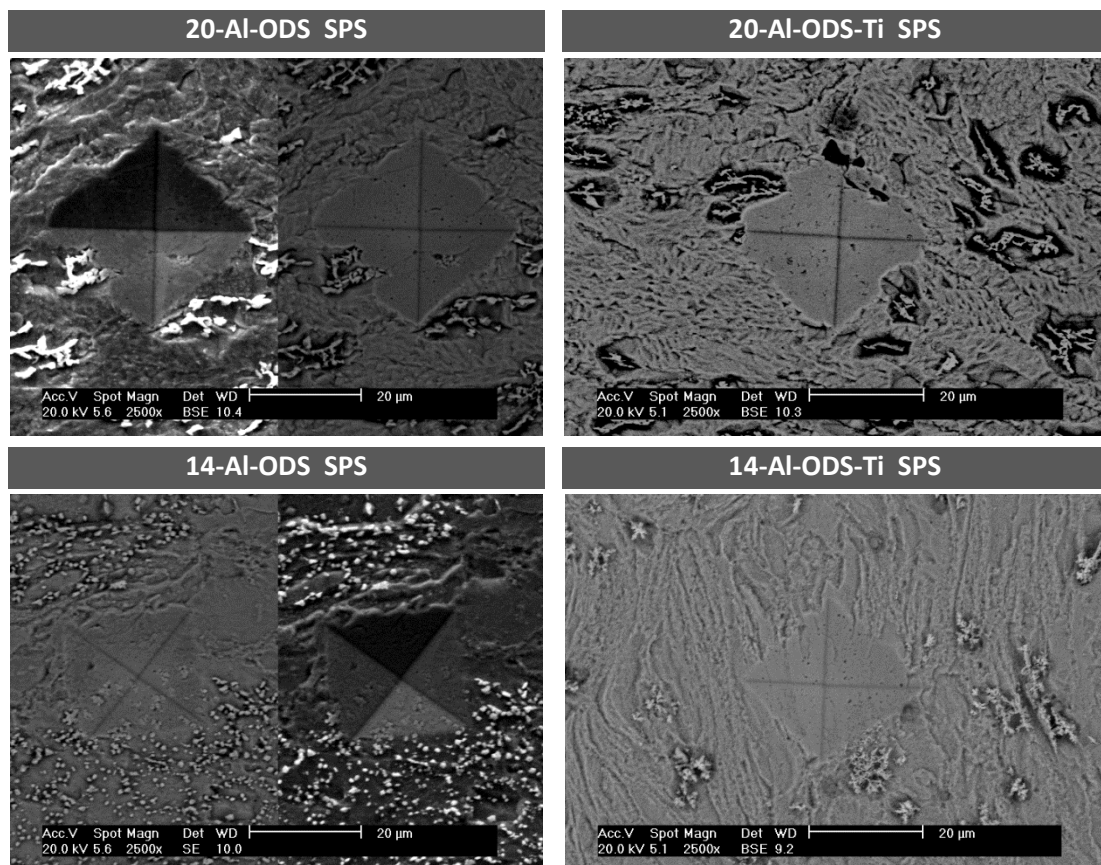


Figura 6.1: Imágenes de las huellas de las indentaciones realizadas a las muestras consolidadas por SPS.

Si se comparan la aleaciones de las dos familias, la baja microdureza que tienen las aleaciones procesadas con el polvo P1 (20wt.% Cr), a pesar de tener un mayor

contenido en Cr, se puede deber principalmente a que el W añadido al P1 no está completamente en solución sólida como se pudo ver en el Capítulo 4, por lo que la matriz de estas aleaciones va a estar menos endurecida.

Para las muestras consolidadas por HIP, se ha obtenido también un endurecimiento de las aleaciones donde se ha producido la dispersión de óxidos. En esta ocasión, la dureza que muestran todas las aleaciones es parecida entre sí. Si se comparan las aleaciones con y sin Ti, aunque los valores son muy parecidos, se obtiene para ambas familias una mejora en la dureza para las aleaciones que contienen Ti. De nuevo los valores obtenidos están influenciados por los carburos que existen en las muestras.

Con el fin de hacer una comparativa entre aleaciones de la misma composición pero sinterizadas por distintos métodos, en la Figura 6.2 se han representado los valores de microdureza medidos para todas las aleaciones procesadas en este trabajo. Pese a que las aleaciones consolidadas por SPS tienen un tamaño menor de grano, solo en las aleaciones con 14wt. % Cr esto se traduce en una mayor dureza. Aún así considerando que solo las aleaciones con 14wt. % Cr tienen el W en solución sólida, se puede justificar su mayor dureza en todos los casos. Además

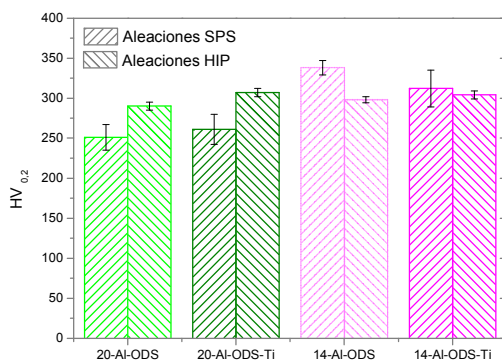


Figura 6.2: Comparación de los valores de microdureza obtenidos para todas los aceros sinterizados por SPS y por HIP.

algunas de las nanopartículas que tienen las muestras consolidadas por SPS tienen un tamaño ligeramente inferior a las encontradas en las aleaciones consolidadas por HIP. Esta diferencia puede implicar un mayor endurecimiento en las muestras SPS ya que a menor tamaño de dispersoides mayor es el endurecimiento. De todas las aleaciones desarrolladas, es la aleación 14-Al-ODS obtenida por SPS la que alcanza un mayor valor de dureza.

Estos resultados están influenciados por muchos factores, ya que la dispersión de nano óxidos generada no es totalmente homogénea en toda la muestra tal como se vio en las imágenes de TEM mostradas en el capítulo anterior, por lo que es difícil encontrar una pauta de comportamiento general. Además la existencia de los carburos de Cr de tamaño micrométrico vistos a través de las imágenes registradas mediante SEM también va a influir en los resultados ya que tampoco están distribuidos de forma homogénea por toda la microestructura. Pero a pesar de las pequeñas diferencias de microestructura, se puede decir que todos los valores son equiparables.

Si las aleaciones que muestran una mayor microdureza para cada método de consolidación se comparan con otros aceros ODS desarrollados en diferentes trabajos [1-3] se puede ver en la Figura 6.3 que se obtienen valores equivalentes.

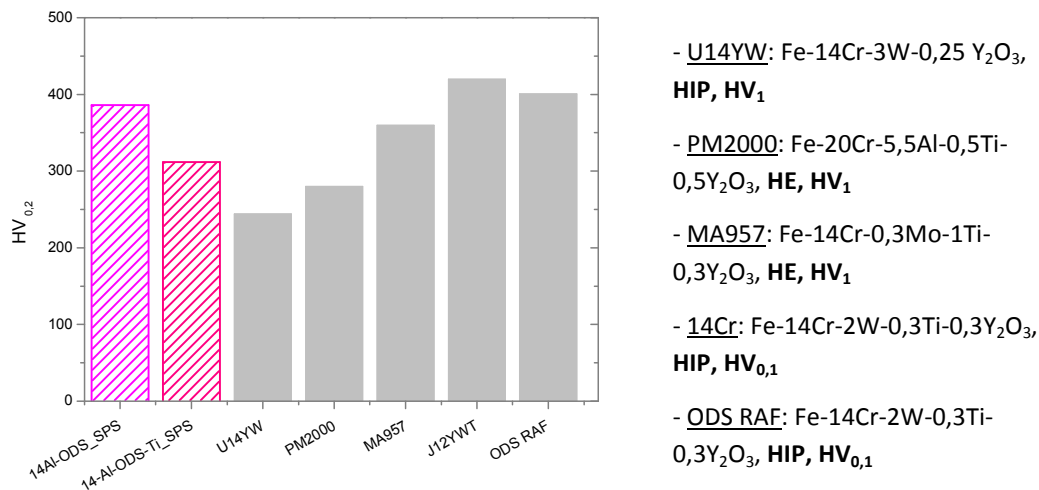


Figura 6.3: Comparación de microdureza de las aleaciones 14-Al-ODS_SPS y 14-Al-ODS-Ti_SPS con ODS estudiados en otros trabajos.

6.2 COMPORTAMIENTO A TRACCIÓN

Los ensayos de tracción permiten conocer mejor el comportamiento que tienen los aceros ODS desarrollados y cómo puede afectar la microestructura obtenida a la resistencia y ductilidad de los mismos.

Las propiedades mecánicas tienen una fuerte dependencia del tamaño de grano. Un tamaño de grano pequeño implica un aumento en la cantidad de bordes de grano, lo que va a evitar o limitar el movimiento de las dislocaciones. Esto se traduce en un aumento en el límite elástico y la resistencia del material. Por otro lado, esta limitación del movimiento de dislocaciones va a restringir la capacidad de deformación del material reduciendo su ductilidad. Con la molienda de alta energía y los procesos de consolidación realizados en este trabajo se ha podido refinar el tamaño de grano en todos los aceros ODS desarrollados, por lo que, a priori, se habrá conseguido un aumento de la resistencia a tracción de estos materiales frente a los materiales de partida y como consecuencia se habrá perdido ductilidad. A través de las curvas tensión-deformación representadas en la Figura 6.4, muestra el comportamiento mecánico de todas las aleaciones sinterizadas.

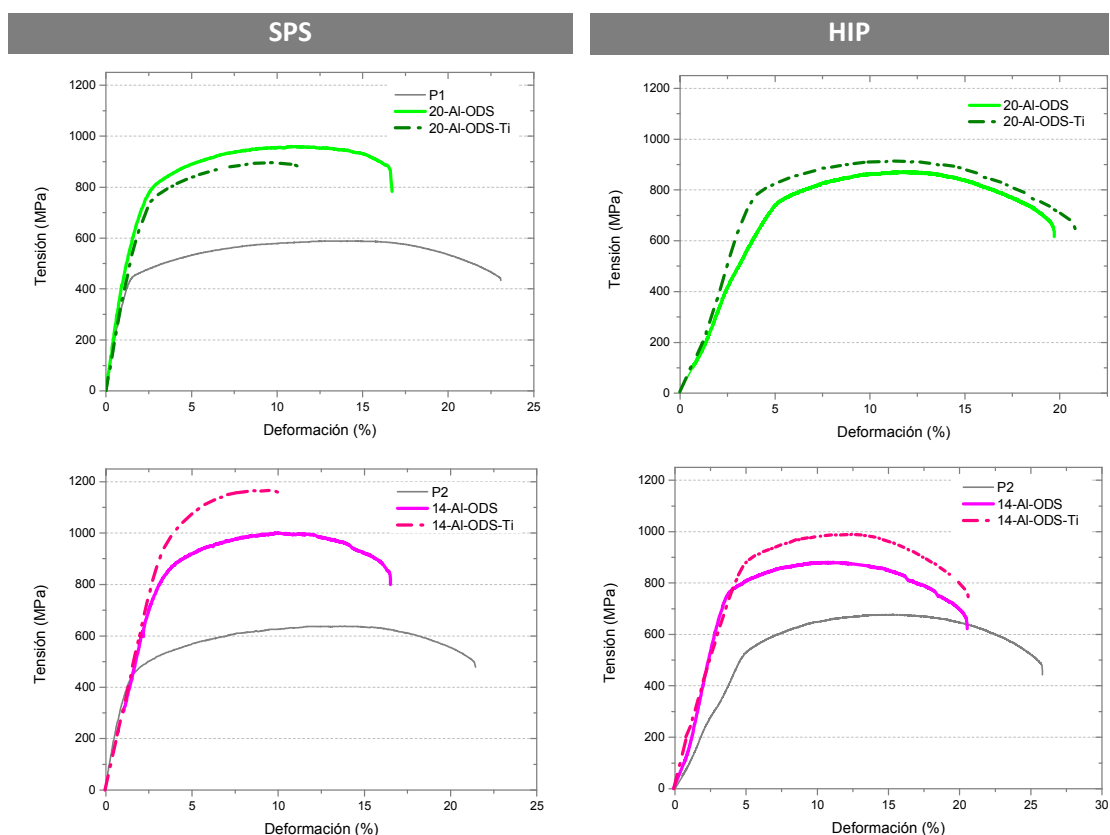


Figura 6.4: Curvas tensión-deformación para todas las aleaciones sinterizadas.

Para poder evaluar también cuantitativamente los resultados obtenidos, la Tabla 6.2 y la Tabla 6.3, resumen los valores medidos para estas propiedades.

Tabla 6.2: Propiedades de tracción de las aleaciones sinterizadas por SPS *.

	Rm (MPa)	LE (MPa)	Tenacidad (MPa)	Def. total (%)
P1	588	434	113	23
20-Al-ODS	962	587	152	17
20-Al-ODS-Ti	897	610	88	12
P2	638	398	136	21
14-Al-ODS	972	766	140	17
14-Al-ODS-Ti	1169	895	94	10

Tabla 6.3: Propiedades de tracción de las aleaciones sinterizadas por HIP *.

	Rm (MPa)	LE (MPa)	Tenacidad (MPa)	Def. total (%)
20-Al-ODS	871	717	139	20
20-Al-ODS-Ti	916	782	159	21
P2	687	541	144	26
14-Al-ODS	881	760	153	20
14-Al-ODS-Ti	991	704	170	21

* Rm: resistencia máxima a tracción; LE: límite elástico; Tenacidad: Área bajo la curva de tracción

La aleación que muestra una mayor resistencia a la tracción, de todas las muestras ensayadas, es la 14-Al-ODS-Ti_SPS que además es la que alcanza una deformación total más pequeña. Esto se corrobora con lo analizado en su microestructura (Figura 5.11), ya que esta aleación es la que tiene un menor tamaño de grano. El resto de aleaciones estudiadas, consiguen también la mejora de resistencia pero sin perder tanta ductilidad.

Estudios previos [4, 5] sugieren que una microestructura nanoestructurada de tamaño de granos bimodales, es decir un material heteronanoestructurado, es beneficiosa para conseguir un equilibrio entre un aumento de la resistencia sin sufrir a la vez una pérdida notable de la ductilidad.

El diferente comportamiento que tienen los aceros ODS ensayados, se puede ver también en los resultados de los ensayos de tracción realizados *in-situ* (Figura 6.5 y Figura 6.6). A través de las curvas de tensión-deformación se comprueba macroscópicamente la diferente resistencia y ductilidad que presentan las aleaciones de una misma familia entre sí. Pero esto se puede apreciar también observando sus microestructuras, y viendo cómo se produce la estricción antes de que la probeta rompa.

En las aleaciones sinterizadas por SPS, aquellas con 20 wt.% Cr muestran una resistencia a tracción y límite elástico muy similares, pero la tenacidad y la deformación hasta fractura van a ser distintas, tal como se ha podido comprobar en la tabla 6.1. La aparición de estricción cuando se alcanza la tensión máxima va a ser diferente para la muestra con y sin Ti. De hecho solo se aprecia un pequeño cuello en la aleación 20-Al-ODS, que es síntoma de que se produce una rotura más dúctil en comparación con la aleación 20-Al-ODS-Ti, en la que se produce el fallo catastrófico. Además se puede observar que durante la formación del cuello, los granos de la muestra 20-Al-ODS están más deformados que los que se ven en la microestructura de 20-Al-ODS-Ti, por lo que es evidente que se está produciendo una mayor deformación en la aleación sin Ti.

En el caso de las dos aleaciones que contienen un 14 wt%. Cr, pese a tener ambas altas resistencia a tracción altas, la ductilidad va a ser también superior en la aleación que no tiene Ti.

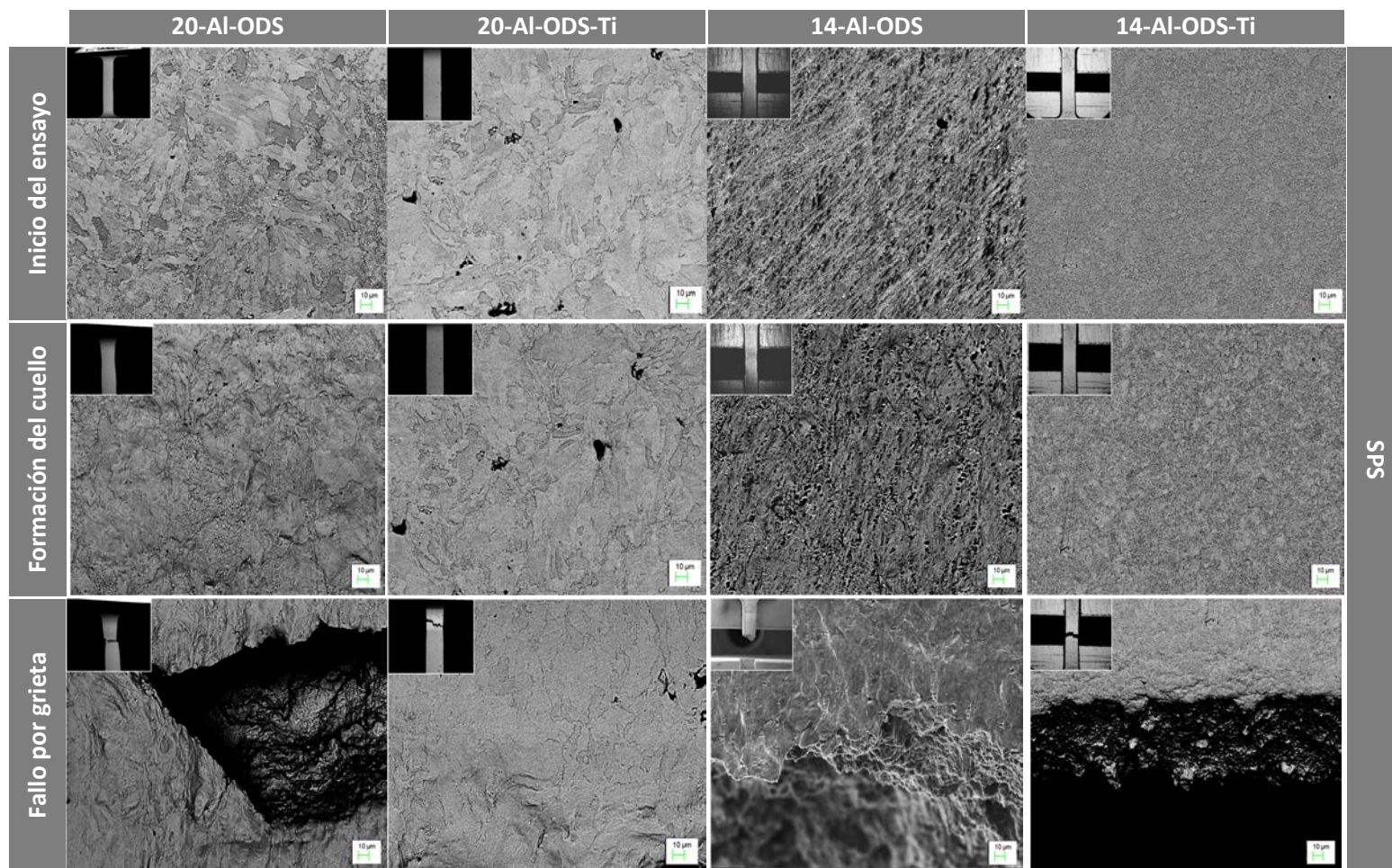


Figura 6.5: Imágenes de SEM realizadas durante el ensayo de tracción *in-situ* para las muestras sinterizadas por SPS.

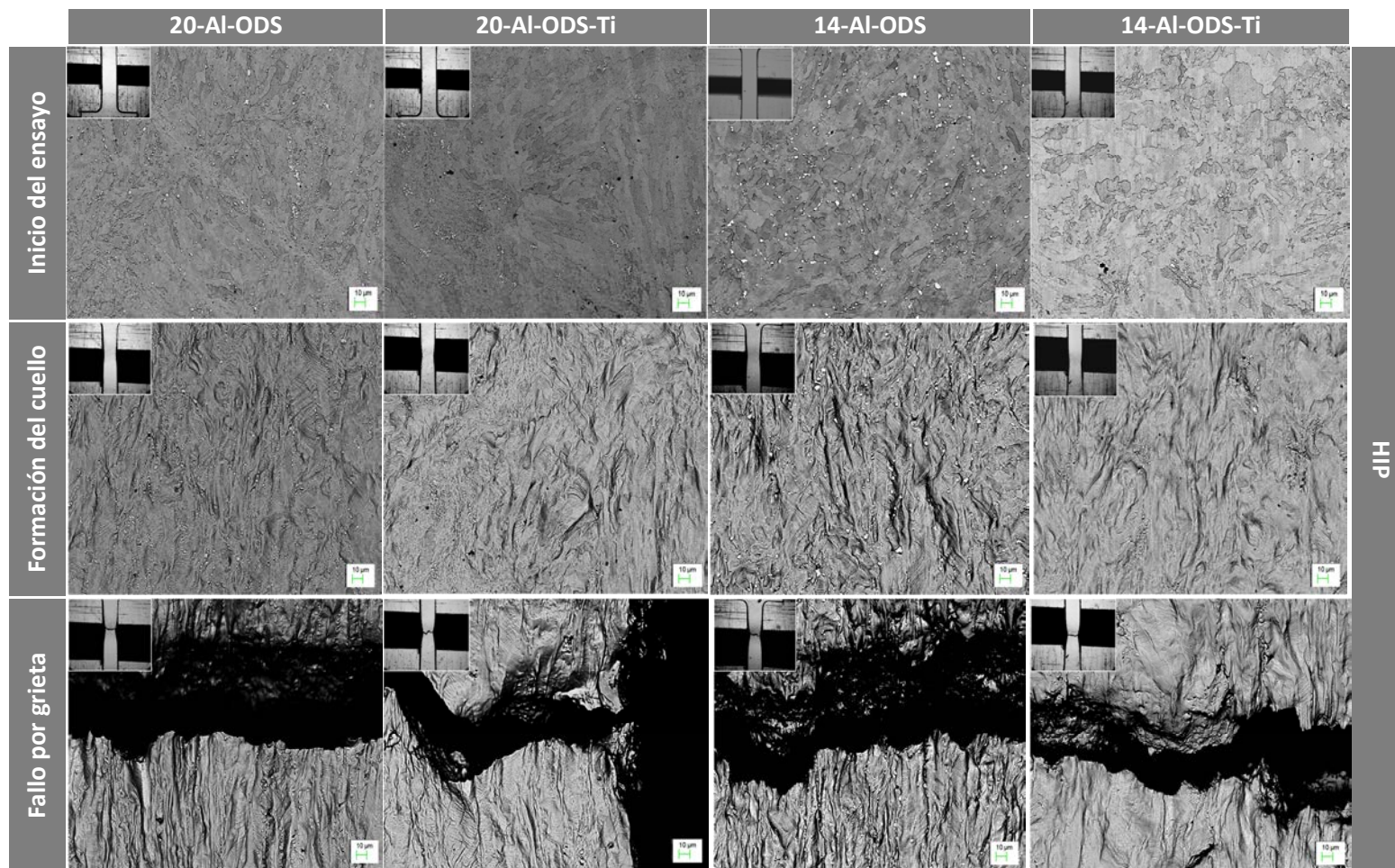


Figura 6.6: Imágenes de SEM realizadas durante el ensayo de tracción *in-situ* para las muestras sinterizadas por HIP.

Esta diferencia de comportamiento en la ductilidad se aprecia también en el ligero alargamiento que sufren los granos cuando se está formando el cuello en la aleación 14-Al-ODS, ya que si se comparan ambas microestructuras en esa etapa del ensayo, la que pertenece a la muestra con Ti apenas cambia durante todo el ensayo.

En las imágenes del ensayo de tracción *in situ* realizado a las muestras de HIP (Figura 6.6) se puede ver como en todas las aleaciones procesadas por este método, se forma el cuello cuando se alcanza la tensión máxima. Además se puede ver también que en el momento en que se forma la estricción, los granos ya están muy deformados, en comparación con los de las muestras consolidadas por SPS. Este dato ya revela que estas aleaciones van a ser más dúctiles que las sinterizadas por SPS, hecho que se ve también representado en las curvas de tensión-deformación y en las tablas donde se resumen las principales propiedades medidas. Esta mayor ductilidad se puede deber a que el tamaño de grano que se consigue con la tecnología HIP es mayor que el obtenido por SPS. A pesar de esto, la tensión máxima que alcanzan estas aleaciones es comparable con las obtenidas por SPS, por lo que en este caso, la bimodalidad que tienen las muestras de HIP consigue perfectamente el equilibrio entre resistencia y ductilidad ya reportados [4, 5].

Con los resultados obtenidos mediante los ensayos de tracción se ha observado el diferente comportamiento que tienen los aceros ODS consolidados por SPS y por HIP. Las diferentes propiedades conseguidas mediante cada una de las tecnologías, tiene su origen en la diferente microestructura, especialmente en el tamaño de grano, además del distinto nivel de porosidad que se obtiene. Finalmente se puede decir que la consolidación por SPS es una técnica competitiva en cuestión de resistencia y ductilidad, que se puede considerar como una alternativa los métodos convencionales que se han ido utilizando hasta ahora.

6.3 EVALUACIÓN DE LA DEFORMACIÓN PLÁSTICA: ENSAYOS DE *SMALL PUNCH*

Los ensayos de *small-punch* permiten obtener una respuesta del material desde el punto de vista de la ductilidad a temperatura ambiental y evaluar cómo evoluciona dicha ductilidad con la temperatura.

6.3.1 Efectos del procesado

Al igual que en la medida de microdureza y en los ensayos de tracción, se van a ver diferencias en el comportamiento de los aceros ODS según la técnica de consolidación utilizada. La Figura 6.7 muestra las curvas carga-desplazamiento para las todas las aleaciones ODS sinterizadas y ensayadas a temperatura ambiente. Para entender

mejor el tipo de rotura de cada probeta una vez terminado el ensayo, en la Figura 6.8 se pueden ver las fotografías realizadas a la zona ensayada.

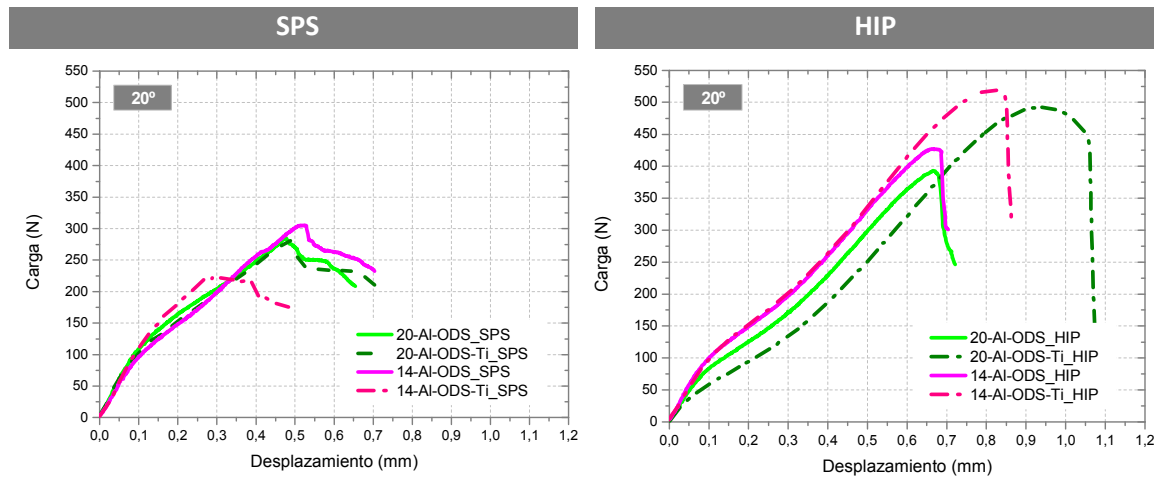


Figura 6.7: Curvas carga-desplazamiento a 20 °C para todas las aleaciones sinterizadas.

Las curvas de carga-desplazamiento muestran que, de las aleaciones sinterizadas por SPS la aleación que presenta un comportamiento más frágil es la aleación 14-Al-ODS-Ti, hecho que confirma los resultados obtenidos en los ensayos de tracción. Esta mayor fragilidad se puede apreciar también comparando las fotografías realizadas a cada muestra (Figura 6.8). Aunque todas presentan patrones típicos de rotura frágiles, caracterizados por una fractura en estrella, es en esta aleación donde se observa una fractura menos profunda y más catastrófica. Sin embargo, todas las aleaciones sinterizadas por HIP van a presentar un mejor comportamiento, llegando tener una fractura más dúctil. Todos los patrones dejados por el punzón tras el ensayo son de forma circunferencial lo que confirma la mayor ductilidad de estas muestras.

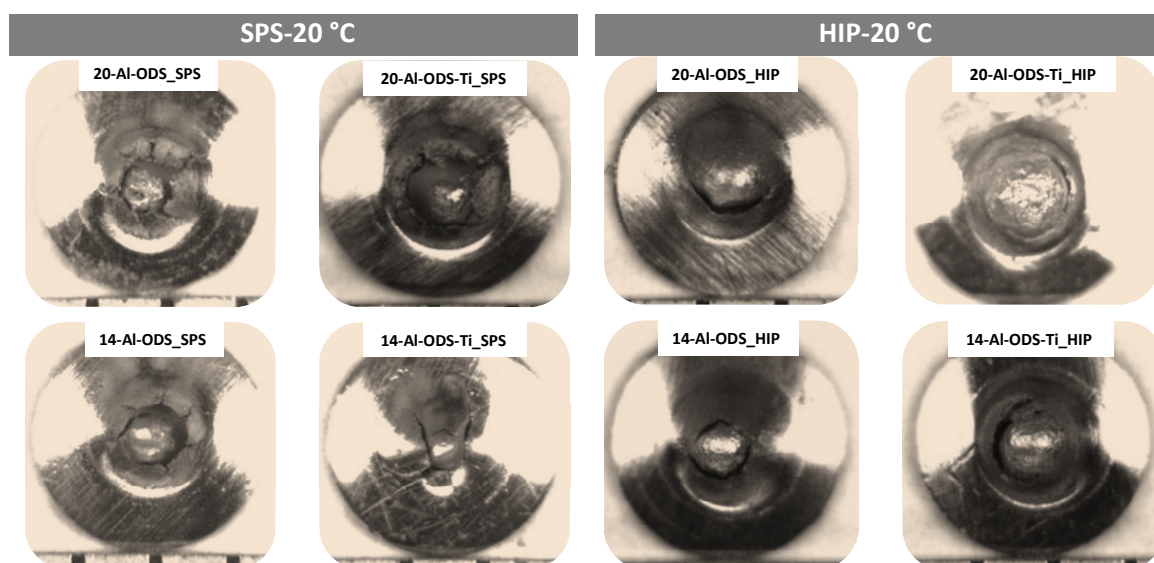


Figura 6.8: Fotografías de los patrones de fractura a 20 °C para todas las aleaciones sinterizadas.

Los análisis de los resultados obtenidos tras el ensayo de *small-punch* a temperatura ambiente, son coincidentes con los análisis de los ensayos de tracción realizados, ya que en ambos se concluye que las muestras sinterizadas por HIP presentan una mayor ductilidad, pero a la vez tienen también buenas propiedades a tracción.

6.3.2 Efectos de la temperatura

Los aceros ODS se intentan diseñar para que soporten temperaturas en servicio de entre 550 y 650 °C. Es este trabajo se han ensayado los aceros ODS desarrollados a 300 °C para ver si su comportamiento difiere mucho del mostrado a temperatura ambiente y si, haciendo una extrapolación, podría entenderse el comportamiento a temperaturas más elevadas.

Las curvas carga-desplazamiento a 300 °C para todas las aleaciones se pueden ver en la Figura 6.9.

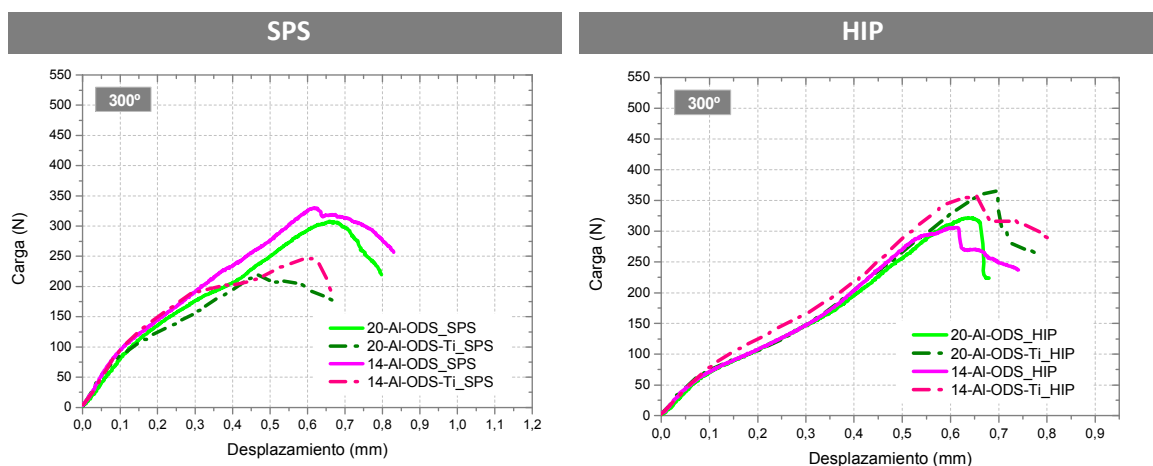


Figura 6.9: Curvas carga-desplazamiento a 300 °C para todas las aleaciones sinterizadas.

En general, todos los aceros ODS ensayados empeoran sus propiedades a 300 °C. Aunque, los aceros ODS procesados por SPS van a seguir manteniendo bajas resistencias van a ganar cierta ductilidad. Pero el peor comportamiento a mayores temperaturas se hace más evidente en las aleaciones sinterizadas por HIP, ya que van a disminuir no solo su límite elástico si no también su ductilidad.

Estos cambios producidos por el aumento de temperatura se ven también reflejados en las fotografías de la Figura 6.10.

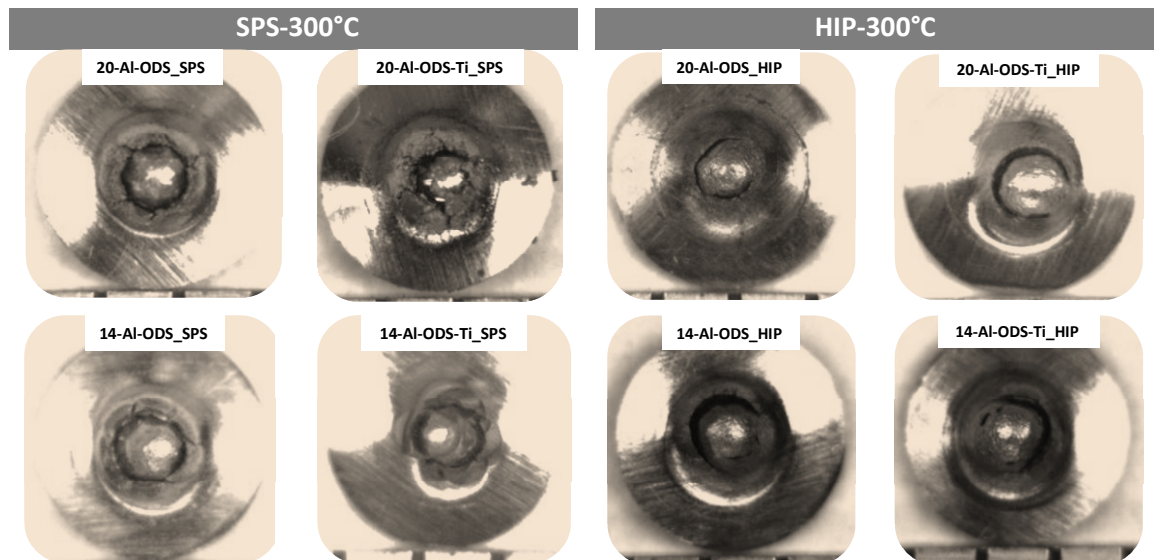


Figura 6.10: Fotografías de los patrones de fractura a 300 °C para todas las aleaciones sinterizadas.

Aunque la fractura de las aleaciones sinterizadas por SPS sigue siendo frágil, se puede apreciar en las fotografías, sobre todo en la aleación Al-14-ODS-Ti, que presentan un patrón de fractura más circunferencial que a temperatura ambiente. Por otro lado pese a la pérdida de ductilidad que exhiben las aleaciones consolidadas por HIP, siguen teniendo mejor comportamiento que las procesadas por SPS.

La Tabla 6.4 resume los resultados obtenidos de los distintos ensayos de *small-punch*.

Tabla 6.4: Parámetros característicos de los ensayos de *small-punch* de los aceros que contienen Ti, procesados por SPS y HIP.

	F _y (N)		P _{y_n} (N/mm ²)		F _m (N)		P _{m_n} (N/mm ²)		P _m /P _y	
	T _{amb}	300°C	T _{amb}	300°C	T _{amb}	300°C	T _{amb}	300°C	T _{amb}	300°C
20-Al-ODS-Ti SPS	103	85	1643	1360	260	199	4157	3188	2,53	2,34
14-Al-ODS-Ti SPS	41	17	663	273	234	237	3744	3787	5,65	13,87
20-Al-ODS-Ti HIP	64	61	1028	977	468	384	7486	6141	7,28	6,29
14-Al-ODS-Ti HIP	84	72	1336	1146	489	348	7831	5569	5,86	4,86

La fuerza elástica (P_{y_n}) y máxima (P_{m_n}), ambas normalizadas con el espesor de la probeta (0,250 mm), en función de la temperatura de ensayo se pueden ver en la figura 6.12. En este caso, se han representado solo las aleaciones que contienen Ti.

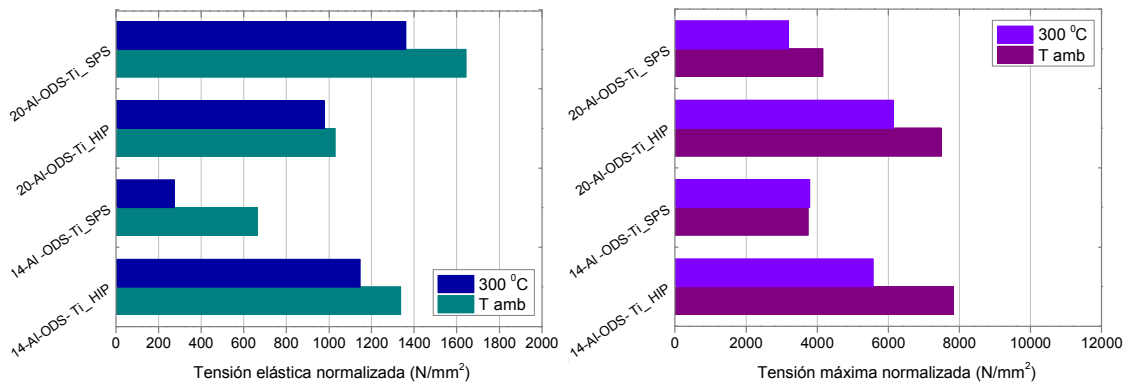


Figura 6.12: Fuerza elástica y máxima normalizadas para las aleaciones con Ti consolidadas por SPS y por HIP.

La fuerza elástica normalizada que presentan los materiales ensayados a temperatura ambiente es superior a la de los materiales ensayados a 300 °C. Esto indica que a temperatura ambiente, estos materiales comienzan a deformarse plásticamente más tarde, por lo que son menos rígidos que a 300 °C. Lo mismo ocurre, en general, para la tensión máxima a temperatura ambiente.

El ratio de endurecimiento (P_{m_n}/P_{y_n}) de las aleaciones representa la capacidad del material para deformarse plásticamente. Considerando los resultados de la Figura 6.13 se puede comprobar como en el caso del acero 14-Al-ODS-Ti procesado por SPS cuando se ensaya a 300 °C muestra una mejora en el comportamiento. Este hecho puede ser indicativo de una correcta distribución de los precipitados y de un endurecimiento efectivo cuando se trabaja en ese rango de temperaturas. Sin embargo, el resto de los materiales tienen una respuesta algo menor cuando se ensayan a 300 °C. Como han reflejado otros trabajos [6, 7] la porosidad residual tras la consolidación, puede deteriorar la respuesta frente a la deformación y disminuir la capacidad de deformación a mayor temperatura.

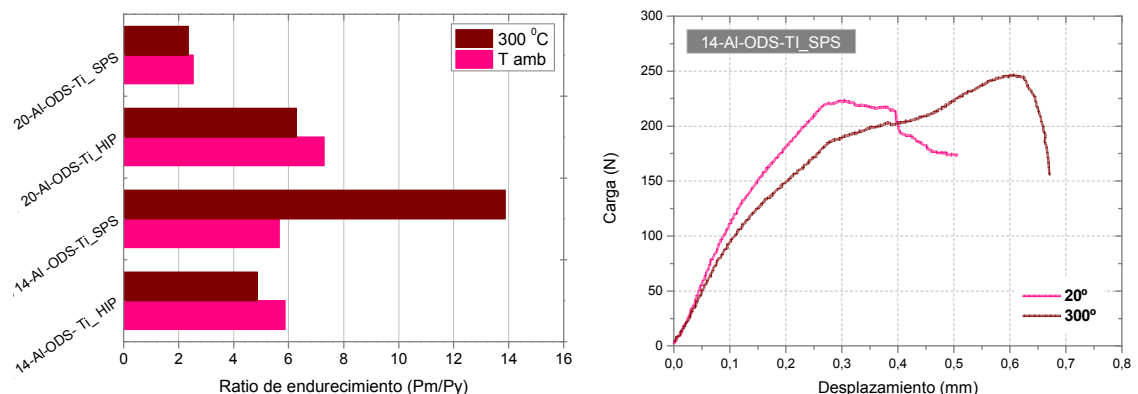


Figura 6.13: Izquierda: Ratio de endurecimiento para las aleaciones con Ti consolidadas por SPS y por HIP. Derecha: detalle del comportamiento del acero 14-Al-ODS-Ti procesado por SPS.

BIBLIOGRAFÍA

1. M.J. Alinger, G.R. Odette and D.T. Hoelzer, *On the role of alloy composition and processing parameters in nanocluster formation and dispersion strengthening in nanostructured ferritic alloys*. Acta Materialia, 2009. vol. 57 (2): pp. 392-406.
2. Z. Oksiuta and N. Baluc, *Optimization of the chemical composition and manufacturing route for ODS RAF steels for fusion reactor application*. Nuclear Fusion, 2009. vol. 49 (5): pp. 9 pp.
3. Z. Oksiuta and N. Baluc, *Effect of mechanical alloying atmosphere on the microstructure and Charpy impact properties of an ODS ferritic steel*. Journal of Nuclear Materials, 2009. vol. 386–388 (0): pp. 426-429.
4. X. Boulnat, D. Fabregue, M. Perez, M. Mathon and Y. de Carlan, *High-temperature tensile properties of nano-oxide dispersion strengthened ferritic steels produced by mechanical alloying and spark plasma sintering*. Metallurgical and Materials Transactions A, 2013. vol. 44 (6): pp. 2461-2465.
5. Z. Dapeng, L. Yong, L. Feng, W. Yuren, Z. Liujie and D. Yuhai, *ODS ferritic steel engineered with bimodal grain size for high strength and ductility*. Materials Letters, 2011. vol. 65 (11): pp. 1672-1674.
6. M.A. Auger, V. de Castro, T. Leguey, A. Muñoz and R. Pareja, *Microstructure and mechanical behavior of ODS and non-ODS Fe–14Cr model alloys produced by spark plasma sintering*. Journal of Nuclear Materials, 2013. vol. 436 (1–3): pp. 68-75.
7. L. Tong, S. Hailong, Z. Tongwen and Z. Mu, *Fabrication, microstructure and mechanical properties of ODS ferritic alloy by SPS and HIP*, S. Online, Editor. 2012.

7

CONCLUSIONES

7.1 CONCLUSIONES.....	147
7.2 CONCLUSIONS	149

7.1 CONCLUSIONES

El objetivo fundamental de esta tesis era desarrollar una microestructura compatible con la resistencia a alta temperatura y que pudiera trabajar en un medio expuesto a la irradiación por neutrones. La búsqueda de este tipo de microestructura mediante procesos pulvimetalúrgicos conlleva la obtención de nuevos aceros ferríticos ODS valiéndose principalmente de las adiciones de Y_2O_3 y Ti mediante molienda de alta energía, y de técnicas de consolidación que permitan la densificación total.

Los resultados de este trabajo establecen nuevas vías de obtención mediante tecnología de polvos, de microestructuras que pueden utilizarse en las condiciones de servicio requeridas para aplicaciones nucleares.

Las conclusiones obtenidas en este trabajo se pueden dividir a su vez en dos grandes grupos, aquellas relacionadas con el proceso de fabricación, y aquellas relacionadas con los aceros consolidados.

7.1.1 Conclusiones relativas a la fabricación del polvo.

- La técnica de molienda de alta energía es viable para incorporar la itria y los elementos precursores del mecanismo de endurecimiento por precipitación de óxidos y para obtener los polvos nanoestructurados.
- Los estudios preliminares realizados con molino planetario confirman la importancia del control de elementos intersticiales durante el proceso de aleación mecánica. El nivel alcanzado de elementos intersticiales (O, N y C) podría llegar a ser perjudicial para el material una vez consolidado y puesto en servicio. Por lo tanto, es fundamental limitar la contaminación en estos elementos durante la aleación mecánica.
- Independientemente de la composición procesada en todos los aceros se ha podido alcanzar el TDC mínimo, en torno a 10-15 nm con un alto nivel de microdeformaciones, lo cual favorecería tener un tamaño de grano más pequeño tras la consolidación. Los valores de TDC y microdeformaciones no dependen de la composición de la aleación.
- Atendiendo a los tiempos de molienda estudiados y partiendo de polvos elementales es difícil conseguir que todo el W añadido se encuentre en solución sólida en las aleaciones ODS. No ha sido posible detectar en los

polvos procesados ningún otro precipitado ni segregación, entendiendo que el Ti, o la itria añadida se pueden encontrar disueltos en la red anfitriona.

7.1.2 Conclusiones relativas a los materiales consolidados

- La microestructura final consiste en una matriz Fe- α , con carburos de Cr y nanoprecipitados de diferente composición y estequiometría. Mediante STEM es posible identificar la formación de los nanocompuestos. Todos los precipitados más finos (20-50 nm) están formados por Y-O ó Y-Al-O. La presencia de Ti (aun habiéndolo limitado a 0.25 wt%) se limita a partículas más grandes (50-500nm) de distinta naturaleza: Ti-W ó Ti-O.
- La presencia de Al ha impedido la formación de óxidos complejos de Ti-Y, en ninguno de los aceros procesados se ha podido identificar óxidos del tipo $Y_2Ti_2O_7$. En cambio ha sido posible constatar la presencia de óxidos complejos tipo YAG, YAM y YAP.
- Según el tamaño de los óxidos tipo YAG-YAM-YAP se han identificado como incoherentes y con coherencia cristalina. No ha sido posible concretar el grado de coherencia del resto de los precipitados.
- No se ha encontrado una diferencia en la cantidad, forma o localización de los precipitados atendiendo a la diferencia en composición de los distintos aceros procesados.
- Tras la consolidación directa de los polvos, tanto en SPS como en HIP, se consigue una microestructura con grano bimodal de grano que genera un buen equilibrio entre la resistencia del material y su ductilidad.
- El SPS produce, en general un tamaño de grano más fino, con una mayor cantidad de grano ultrafino, lo que tendrá mayor incidencia en las propiedades mecánicas. Aunque la presencia de una porosidad residual en torno al 4-5% puede ser responsable de la baja tenacidad de los aceros.

7.2 CONCLUSIONS

The main objective of this thesis was to develop a consistent microstructure with high temperature resistance and that could work in an environment exposed to neutron irradiation. The search for this type of microstructure by powder metallurgy process involves obtaining new ODS ferritic steels using mainly additions of Y_2O_3 and Ti by high energy milling and consolidation techniques to enable full densification.

The results of this work allow new forms for production of microstructure candidates by powder technology, for their implementation in nuclear applications.

The conclusions obtained in this work can be divided into two groups, those related to the manufacturing process, and those related to the consolidated steels.

7.2.1 Conclusions related to the powder manufacturing process

- High energy milling allows the successful incorporation of yttria particles and alloying elements into the powder structure. Nanostructured powders are obtained.
- Preliminary studies conducted with a planetary mill confirm the importance of controlling interstitial elements during mechanical alloying. High levels of elements such as O, N and C are harmful to the operating material. Therefore it is essential to keep contamination as low as possible during the processing of the powder.
- Regardless the processing parameters all steel compositions have achieved a minimum crystallite size (10-15 nm) with high levels of micro deformation which will ensure a small grain size after consolidation. Crystallite size and micro deformation values are independent of the alloying composition.
- At the selected milling time and starting powders tungsten is not completely dissolved in solid solution into the matrix. Precipitation or segregation was not found in the processed powder assuming therefore that titanium or yttria is dissolved in the steel matrix.

7.2.2 Conclusions related to the consolidated materials

- The final microstructure consists of a Fe- α matrix containing Cr carbides and nanoprecipitates of different composition and stoichiometry. High advanced characterization techniques such as scanning-transmission electron microscopy allowed understanding the formation process of those nanoprecipitates. All fine precipitates (20-50 nm) are Y-O or Y-Al-O. Ti even in small quantities such as 0.25% results in larger particles (50 to 500 nm) of a different mainly Ti-W or Ti-O.
- Al prevents the formation of complex Ti-Y-O. Other complex oxides such as YAG, YAM and YAP are however readily identified.
- Regarding oxides size such YAG-YAM-YAP, it have been possible to identify them as incoherent and with crystalline coherency. But it has not been possible to concrete coherency grade of other precipitates.
- Different alloying compositions do not affect the number, shape or location of the nanoprecipitates.
- Both processing methods, SPS and HIP, achieve a final bimodal grain size microstructure which provides a good balance between strength and ductility.
- SPS produces a finer grain size with a high number of ultra-fine grains which will improve the final mechanical properties. Although the presence of a residual porosity of about 4-5% may be responsible for the low toughness of steels.

8

LÍNEAS FUTURAS

Como líneas futuras a esta tesis se van a considerar algunos aspectos que permitirían completar la presente investigación:

- **Realización de tratamientos térmicos.** Existen tratamientos térmicos que permitirían optimizar la microestructura que se obtiene después de la consolidación directa de los polvos. Uno de los posibles beneficios que podrían tener estos tratamientos es la disolución de los carburos de Cr generados, intentando no perder las ventajas adquiridas desde el punto de vista de los precipitados formados y del tamaño de grano [1, 2].
- **Realizar ensayos de tracción uniaxial a alta temperatura.** No hay que olvidar que estos acero ferríticos ODS están destinados a aguantar altas temperaturas en servicio (en el entorno de los 550 °C), por lo que propone ensayar los materiales obtenidos en este trabajo a temperaturas similares a las de servicio para evaluar su comportamiento a fluencia [3, 4].
- **Comportamiento a oxidación.** En este trabajo se utilizó Al como elemento de aleación con el fin de formar una capa de alúmina que hiciera al material más resistente a la corrosión. Se propone el desarrollo de esta capa adherente en la superficie de las aleaciones fabricadas por tratamientos térmicos de pre-oxidación a alta temperatura. Una vez obtenida, se deberá analizar otra vez el material para ver si ha cambiado la naturaleza química de los nano-óxidos y si estos son igual de efectivos a la hora de endurecer el material [5].
- **Incorporación de otros elementos de aleación.** En otros trabajos se han realizado investigaciones sobre la adición de Zr en los aceros ferríticos ODS que también contiene Al, con la finalidad de refinar aún más los nano-óxidos y aumentar la cantidad. Con esto se podría mejorar la resistencia frente a metales líquidos y agua supercrítica [6-8].
- **Compatibilidad con el medio y efecto de la radiación.** Se propone estudiar, de los materiales obtenidos que presenten mejores propiedades a fluencia, su compatibilidad con el medio de refrigeración (Pb y Pb-Bi) y el efecto de la radiación [9].
- **Estudio de mapas de deformación plástica local,** mediante la combinación de ensayos de tracción *in situ* y técnicas de *Digital Image Correlation* (DIC).

BIBLIOGRAFÍA

1. M.A. Auger, T. Leguey, A. Muñoz, M.A. Monge, V. de Castro, P. Fernández, G. Garcés and R. Pareja, *Microstructure and mechanical properties of ultrafine-grained Fe–14Cr and ODS Fe–14Cr model alloys*. Journal of Nuclear Materials, 2011. vol. 417 (1–3): pp. 213-216.
2. V. de Castro, T. Leguey, A. Muñoz, M.A. Monge, P. Fernández, A.M. Lancha and R. Pareja, *Mechanical and microstructural behaviour of Y2O3 ODS EUROFER 97*. Journal of Nuclear Materials, 2007. vol. 367–370, Part A (0): pp. 196-201.
3. M. Bruchhausen, K. Turba, F. de Haan, P. Hähner, T. Austin and Y. de Carlan, *Characterization of a 14Cr ODS steel by means of small punch and uniaxial testing with regard to creep and fatigue at elevated temperatures*. Journal of Nuclear Materials, 2014. vol. 444 (1–3): pp. 283-291.
4. A. Steckmeyer, V.H. Rodrigo, J.M. Gentzittel, V. Rabeau and B. Fournier, *Tensile anisotropy and creep properties of a Fe–14CrWTi ODS ferritic steel*. Journal of Nuclear Materials, 2012. vol. 426 (1–3): pp. 182-188.
5. J.L. González-Carrasco, J. Chao, C. Capdevila, J.A. Jiménez, V. Amigó and M.D. Salvador, *Assessment of factors influencing surface recrystallisation during high temperature exposure of fine-grained PM 2000 alloy*. Materials Science and Engineering: A, 2007. vol. 471 (1–2): pp. 120-124.
6. S. Takaya, T. Furukawa, G. Müller, A. Heinzl, A. Jianu, A. Weisenburger, K. Aoto, M. Inoue, T. Okuda, F. Abe, S. Ohnuki, T. Fujisawa and A. Kimura, *Al-containing ODS steels with improved corrosion resistance to liquid lead–bismuth*. Journal of Nuclear Materials, 2012. vol. 428 (1–3): pp. 125-130.
7. C.Z. Yu, H. Oka, N. Hashimoto and S. Ohnuki, *Development of damage structure in 16Cr–4Al ODS steels during electron-irradiation*. Journal of Nuclear Materials, 2011. vol. 417 (1–3): pp. 286-288.
8. R. Gao, T. Zhang, X.P. Wang, Q.F. Fang and C.S. Liu, *Effect of zirconium addition on the microstructure and mechanical properties of ODS ferritic steels containing aluminum*. Journal of Nuclear Materials, 2014. vol. 444 (1–3): pp. 462-468.
9. C.L. Chen, A. Richter, R. Kögler, M. Griepentrog and P. Reinstädt, *Ion-irradiation effects on dissimilar friction stir welded joints between ODS alloy and ferritic stainless steel*. Journal of Alloys and Compounds, (0).

Anexo

PUBLICACIONES

PUBLICACIONES EN REVISTAS

Autores: José M. Torralba, Luz Fuentes-Pacheco, Nerea García-Rodríguez and Mónica Campos

Título: *Development of high performance powder metallurgy steels by high energy milling*

Revista: Advanced powder technology
Volume 24, Issue 5, September 2013, Pages 813–817
DOI <http://dx.doi.org/10.1016/j.apmt.2012.11.015>

Resumen: High energy milling can be considered one of the most efficient techniques to produce materials with a well-controlled chemical composition as well with microstructural features difficult to obtain by any other synthesis route. In this work, the mechanical alloying technique (MA) was used to develop special powder metallurgy (PM) steels with two different kinds of properties, but where the use of this technique is essential to reach the microstructural target which assures the pursued performance. By one side, oxide dispersion strengthened (ODS) ferritic steels were produced by MA based on the prealloyed grade Fe-20Cr-5Al and Fe-14Cr-5Al-3W with the additions of Ti and Y₂O₃ as reinforcement. The incorporation of Y₂O₃ enables an homogeneous dispersion of nanooxides and nanoclusters in a submicron-grained structure that should enhance the mechanical properties up to 600°C. Besides, considering the base alloying system Fe-Cr-Al (Ti) it should enables the development of protective oxide layers by high temperature treatments, improving the compatibility with the environment, avoiding liquid metal embrittlement and contributing to the increase of the mechanical response up to 600°C. On other side, trying to control the final grain size, to achieve as microalloyed steels, an extraordinary balance of properties, microalloyed powders can be obtained by MA and consolidated with a pressure assisted sintering.

Autores: N. García-Rodríguez, M. Campos, J. M. Torralba, M. H. Berger, Y. Bienvenu

Título: *Capability of mechanical alloying and SPS technique to develop nanostructured high Cr, Al alloyed ODS steels*

Revista: Materials Science and Technology

Aceptado 17/06/2014

<http://www.maneyonline.com/doi/abs/10.1179/1743284714Y.0000000595>

Resumen: Oxide dispersion strengthened (ODS) Fe alloys were produced by mechanical alloying (MA) with the aim of developing a nanostructured powder. The milled powders were consolidated by spark plasma sintering (SPS). Two prealloyed high chromium stainless steels (Fe–14Cr–5Al–3W) and (Fe–20Cr–5Al–3W) with additions of Y₂O₃ and Ti powders are densified to evaluate the influence of the powder composition on mechanical properties. The microstructure was characterised by scanning electron microscope (SEM) and electron backscattering diffraction (EBSD) was used to analyse grain orientation, grain boundary geometries and distribution grain size. Transmission electron microscopy (TEM) and scanning transmission electron microscopy (STEM) equipped with energy dispersive X-ray spectrometer (EDX) were used to observe the nanostructure of ODS alloys and especially to observe and analyse the nanoprecipitates. Vickers microhardness and tensile tests (in situ and ex situ) have been performed on the ODS alloys developed in this work.

CONTRIBUCIONES A CONGRESOS

Congreso:	EuroPM 2011, octubre 2011 en Barcelona (España)
Tipo de participación:	Oral
Autores:	N. García-Rodríguez, L.Fuentes-Pacheco, M. Campos, J.M. Torralba
Título:	<i>Development of New ODS Ferritic Steels Based on Fe-20Cr-5Al Prealloyed Powders by Mechanical Alloying</i>
Resumen:	<p>At present, the major concern for material selection for designing the target window of an Accelerator Driven Systems (ADS) reactor are lifetime and embrittlement due to the exposure to corrosive liquid metal. The ferritic-martensitic steels (FM) commonly used do not fulfil the requirements; there is an operational limitation on the working temperature of the window due to loss of properties of FM steels at temperatures above 550 °C. The oxide dispersion strengthened (ODS) based on Fe-Cr-Al (Ti) alloys should enables the development of protective oxide layers by high temperature treatments that improve the compatibility with the environment, avoiding liquid metal embrittlement. Besides the incorporation of Y_2O_3 enables the development of a homogeneous dispersion of oxide nanoparticles with submicron-grained structure should enhance the mechanical properties up to 600°C. In this work, two ODS ferritic steels were produced by mechanical alloying based on the prealloyed grade Fe-20Cr-5Al powder to achieve Fe-20Cr-5Al-3W-0.25Y_2O_3 or Fe-20Cr-5Al-3W-0.4Ti-0.25Y_2O_3. The high milling energy is necessary to promote the interaction between Y_2O_3 and Ti to form Y-Ti-O nanoclusters, which are responsible of final properties. The present work is focused on the study of the evolution of powder microstructure at different stages of milling. Chemical analysis enables the study of oxygen and nitrogen content after mechanical alloying and atmosphere dependence. The assessment of the structural characteristics calculated by X-ray diffraction has revealed a reduction of the crystallite size and a significant amount of microstrain with milling time. The microstructure and powder shape evolution was characterized as well, by using SEM.</p>

Congreso:	XII Congreso Nacional de Materiales, mayo 2012 en Alicante (España)
Tipo de participación:	Oral
Autores:	N. García-Rodríguez, M. Campos, J.M. Torralba
Título:	<i>Desarrollo y caracterización de aceros ferríticos ODS (Fe-Cr-Al-W) producidos mediante molienda mecánica y posterior consolidación por spark plasma sintering</i>
Resumen:	<p>Los aceros inoxidable ferríticos-martensíticos (FM) se están modificando para poder ser utilizados en condiciones extremas (de carga y temperatura, irradiación, biocompatibles, etc...). En reactores nucleares se diseñan microestructuralmente desarrollando nanoestructuras reforzadas con dispersión de óxidos (ODS). Este trabajo estudia la molienda mecánica de alta energía (MMAA) la consolidación por 'spark-plasma-sintering' (SPS) como técnicas de procesado de aceros ferríticos pulvimetalúrgicos modificados con W, Al y Ti, endurecidos con Y_2O_3. Se ha caracterizado los polvos obtenidos por MMAA partiendo del polvo de acero prealeado [Fe-14Cr-5Al-3W], incorporado $0,25Y_2O_3$ ó $0,25Y_2O_3$ con 0,4Ti. Se discute además, la efectividad del procesado posterior por SPS considerando la densidad, microestructura y microdureza.</p>

Congreso:	IV Congreso Nacional de Pulvimetalurgia, junio 2012 en Sevilla (España)
Tipo de participación:	Oral
Autores:	N. García-Rodríguez, M. Campos, J.M. Torralba
Título:	<i>Desarrollo y caracterización de aceros ferríticos ODS (Fe-Cr-Al-W) producidos mediante molienda mecánica y posterior consolidación por spark plasma sintering</i>
Resumen:	<p>En la actualidad se utilizan los aceros ferríticos-martensíticos para reactores nucleares aunque tienen algunas limitaciones operacionales, debido principalmente a que a temperaturas de servicio superiores a 600°C presentan un comportamiento a fluencia limitado. Mediante dispersión de óxidos (aceros ODS) se pueden desarrollar aceros reforzados que pueden solventar estas limitaciones. La incorporación de Y_2O_3 y Ti permite el desarrollo de nanopartículas de óxidos que junto con la adición de otros elementos de aleación como el Al y el W, mejorarán las propiedades mecánicas por encima de los 600°C. En este trabajo se ha investigado el efecto de la aleación mecánica y proceso de consolidación sobre la microestructura y propiedades de cuatro aleaciones de acero ferrítico ODS. Para ello se ha partido de dos polvos prealeados distintos para llegar a las siguientes composiciones [Fe-20Cr-5Al]-3W-0Ti (0,4Ti)-0.25Y_2O_3 y [Fe-14Cr-5Al-3W]- 0Ti (0,4Ti)-0.25Y_2O_3. En este trabajo se presentan los resultados obtenidos de determinar el contenido de intersticiales, de calcular el tamaño de dominio cristalino y las microdeformaciones producidos y de la morfología y tamaño del polvo obtenido durante la aleación mecánica. La posterior consolidación del polvo se ha llevado a cabo mediante la técnica de spark plasma sintering (SPS). Una vez obtenido el material consolidado se ha procedido a estudiar su microestructura mediante microscopía electrónica de barrido y su microdureza.</p>

Congreso:	ICCCI 2012 - The fourth international conference on the characterization and control of interfaces for high quality advanced materials, septiembre 2012 en Kurashiki (Japón)
Tipo de participación:	Conferencia invitada
Autores:	J.M. Torralba, L. Fuentes-Pacheco, M. Campos, N. Garcia-Rodriguez
Título:	<i>Development of high performance powder metallurgy steels by high energy milling</i>
Resumen:	<p>High energy milling can be considered one of the most efficient techniques to produce materials with a well-controlled chemical composition as well with microstructural features difficult to obtain by any other synthesis route. In this work, the mechanical alloying technique (MA) was used to develop special powder metallurgy (PM) steels with two different kinds of properties, but where the use of this technique is essential to reach the microstructural target which assures the pursued performance. By one side, oxide dispersion strengthened (ODS) ferritic steels were produced by MA based on the prealloyed grade Fe-20Cr-5Al and Fe-14Cr-5Al-3W with the additions of Ti and Y_2O_3 as reinforcement. The incorporation of Y_2O_3 enables an homogeneous dispersion of nano-oxides and nanoclusters in a submicron-grained structure that should enhance the mechanical properties up to 600°C. Besides, considering the base alloying system Fe-Cr-Al (Ti) it should enables the development of protective oxide layers by high temperature treatments, improving the compatibility with the environment, avoiding liquid metal embrittlement and contributing to the increase of the mechanical response up to 600°C. On other side, trying to control the final grain size, to achieve as microalloyed steels, an extraordinary balance of properties, microalloyed powders can be obtained by MA and consolidated with a pressure assisted sintering</p>

Congreso:	PM2012., octubre 2012, en Yokohama (Japón)
Tipo de participación:	Oral
Autores:	N. García-Rodríguez, L. Fuentes-Pacheco, M. Campos, J.M. Torralba, B. Klöden, T. Weissgärber
Título:	<i>Desarrollo y caracterización de aceros ferríticos ODS (Fe-Cr-Al-W) producidos mediante molienda mecánica y posterior consolidación por spark plasma sintering</i>
Resumen:	<p>Ferritic/martensitic (FM) steels containing 9-12wt% chromium have been leading candidates for fission and fusion reactor components because of the creep strength and the resistance to irradiation embrittlement, although these steels have some operational limitations. Oxide dispersion strengthening is an effective way to solve these limitations. Considering steels with higher chromium and aluminium content and introducing Y_2O_3 and Ti by mechanical alloying, it can be possible to development nano-oxides and protective oxide layers to enhance the performance of final components. In this work, it is investigated the effect of mechanical alloying and consolidation process on the microstructure development and final properties of different ferritic ODS steels. For this purpose, two different pre-alloyed powders -[Fe-20Cr-5Al] and [Fe-14Cr-5Al-3W]- have been considered as raw materials, adding Y_2O_3 and Ti following a high energy mill process. Results are discussed in terms of interstitial content, crystallite size and microstrain as reticular parameters which evolve during milling, morphology and size of the powders with milling time. The subsequent consolidation of the powders has been made using the technique of spark plasma sintering (SPS). Once the powder was consolidated, microstructures of processed samples have been studied by SEM, in addition, Vickers microhardness and tensile test have been performed to analyze the mechanical response of the steels at room temperature.</p>

Congreso:	Euromat13, septiembre 2013 en Sevilla (España)
Tipo de participación:	Oral
Autores:	N. García-Rodríguez, M. Campos, J.M. Torralba, M. H. Berger, Y. Bienvenu
Título:	<i>Development and microstructural characterization of nanostructured Fe -Cr -Al -W ODS alloys</i>
Resumen:	<p>Oxide dispersion strengthened (ODS) Fe-alloys are potential candidates materials for applications in fusion power reactors up to about 650-700°C because the nanostructure of these materials lead to a better creep strength, oxidation resistance and resistance to irradiation embrittlement.</p> <p>By mechanical alloying (MA), two families of high Chromium steels were produce starting from two different pre-alloyed powders [Fe-14Cr-5Al-3W] and [Fe-20Cr-5Al] + (3%W). The addition of Y_2O_3 provides the oxide dispersion, and the addition of Al and Ti can modify the nature of the nano precipitates and therefore, the final behaviour.</p> <p>Consolidation of the powders was done using spark plasma sintering (SPS). The microstructure was characterised by scanning electron microscope (SEM) and electron backscattering diffraction (EBSD) was used to analyze the grain orientation, the grain boundary geometries and distribution grain size. Transmission electron microscopy (TEM) equipped with energy-dispersive X-ray spectrometer (EDX) and scanning transmission electron microscopy (STEM) were used to observe the nanostructure of ODS developed and to demonstrate the formation of nano-precipitates with different composition.</p> <p>Vickers microhardness and tensile tests (in situ and ex situ) have been performed to analyze the extent of the nanostructural modifications produced by MA and the capacity of the nanoparticle dispersion to strengthen and stabilize the grain structure of ODS alloys developed in this work.</p>

Congreso:	TMS2014, febrero 2014 en San Diego, California (EE.UU)
Tipo de participación:	Oral
Autores:	N. García-Rodríguez, M. Campos, J.M. Torralba,
Título:	<i>Influence of processing parameters on mechanical properties of ferritic ODS</i>
Resumen:	<p>Two ferritic steels strengthened by nanosized ODS are studied as potential high temperature structural materials. The characteristics of the processing route and the microstructural evolution are investigated. After mechanical milling, powders were consolidated following the conventional HIP and as a new technique, by SPS. The low thermal activation of SPS route, retain the deformed grains from the high energy milling process. The results revealed the dependence of developed microstructure on tensile behaviour. The consequences on mechanical properties are discussed coupled with the microstructural characterization performed by TEM and SEM. Tensile test (in situ and ex situ) have been performed to analyze the capacity of the nanoparticle dispersion to strength and stabilize the grain structure of ODS alloys. Microhardness values and the powder characterization by TEM have shown the influence on the alloying system and the effectiveness of the milling step for providing a total prealloyed powder.</p>

Congreso:	Sintering 2014, agosto 2014 en Dresde (Alemania)
Tipo de participación:	Oral
Autores:	A. García-Junceda, N. García-Rodríguez, M. Campos, M. Cartón-Cordero, J.M. Torralba,
Título:	<i>Effect of Zr addition on the microstructure and mechanical properties of an Al-alloyed ODS ferritic steel consolidated by field-assisted hot pressing (FAHP)</i>
Resumen:	<p>Recently, corrosion resistant oxide dispersion strengthened (ODS) ferritic steels has been developed as fuel cladding materials for generation IV nuclear fission reactors. These fuel cladding materials have to meet stringent requirements in order to have excellent resistance to high temperature, extraordinary structural and chemical stability in harsh environments, as well as high resistance to neutron irradiation. The addition of Al element to ODS steels has been reported as an effective method for improving the resistance in liquid metals and supercritical water. Nevertheless, the addition of Al leads to a coarsening of the oxide particles, decreasing the high temperature strength. Since the Zr element prevents the ODS oxides to combine with Al, the addition of Zr is expected to refine the oxide particles and increase their number density, leading to an improvement of the high temperature strength and keeping the high corrosion resistance of Al-alloyed ODS steels. In this investigation, an Al-alloyed ODS ferritic steel with Zr addition was produced performing mechanical alloying (MA) based on a prealloyed grade Fe–14Cr–5Al–3W steel with the addition of Ti, Y₂O₃ and ZrO₂ and compared with a reference material. The consolidation process carried out was field-assisted hot pressing (FAHP) at 1200°C. The consolidated alloys were characterised in order to analyse the effect of the addition of Zr.</p>

